



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

“Evaluación catalítica del compuesto
Octacarbonilo-dicobalto en la reacción de
hidroformilación de 3,4-dihidropirano, bajo
condiciones de gas de síntesis”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO.

PRESENTA:
JORGE LUIS UGALDE ZUÑIGA.

ASESOR: DR. JOSÉ LUIS ARIAS TÉLLEZ.

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2014.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Evaluación catalítica del compuesto Octacarbonilo-dicobalto en la reacción de hidroformilación de 3,4,- dihidropirano bajo condiciones de gas de síntesis

Que presenta el pasante: Jorge Luis Ugalde Zúñiga
Con número de cuenta: 406071211 para obtener el Título de: Ingeniero Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de abril de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José Luis Arias Téllez	
VOCAL	M. en C. María Cristina Mayela García Ruiz	
SECRETARIO	Q. Aurora Karina Franco Francisco	
1er. SUPLENTE	M. en C. María del Pilar Castañeda Arriaga	
2do. SUPLENTE	M. en C. Francisco Torres Bernardo	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HMI/iac

Agradecimientos

El presente trabajo de tesis se desarrolló en el laboratorio 11 de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán bajo la supervisión del Dr. José Luis Arias Téllez.

Se agradece:

- A mi asesor y amigo: Dr. José Luis Arias Téllez quien formo parte fundamental en la realización de esta tesis. Gracias por la oportunidad de compartir conmigo sus valiosos conocimientos, por la orientación, el seguimiento, la supervisión continúa de la misma y sobre todo por no perder la fe en mí muchas gracias.

- A mis profesores por la formación académica recibida, en especial agradezco a la I.Q. Margarita Castillo Agreda en la asignatura de flujo de fluido por compartir su vasto conocimiento, al M.C. Pablo Hernández Matamoros química analítica III por brindar su profesionalismo, tiempo y conocimiento, muchas gracias.

- A mis sinodales por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis, gracias.

- El apoyo financiero proporcionado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, **UNAM-DGAPA-PAPIIT** con clave **IN215112**.

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial a Dios porque gracias a él he llegado hasta aquí y a mis padres a los que dedico esta tesis (**Filiberto Ugalde Hernández y Graciela Zúñiga Lora**) por darme la vida, una maravillosa formación, por su ternura y por todo su amor, por contagiarme de sus mayores fortalezas. Mamá, tú me pusiste el ejemplo el ser “luchona” me enseñaste a levantarme después de cada tropiezo, me enseñaste a no rendirme nunca, me enseñaste que algunas metas en la vida no son imposibles solo cuestan un poco de más trabajo muchas gracias mamá te amo mucho. Papá, me enseñaste a ser perseverante y paciente a dar pasos firmes para alcanzar mis metas, a ver los problemas como situaciones solucionables “que toda disciplina tiene su recompensa” muchas gracias papá te amo mucho.

Porque con su sacrificio y su amor papás me han dado la más valiosa herencia: Mi Profesión Ingeniero químico gracias papás.

A mis hermanas (**Graciela Ugalde Zúñiga y Marisol Ugalde Zúñiga**) gracias por su amor, cariño y amistad hacia mí muchas gracias yo también las amo mucho, gracias por siempre estar conmigo, por seguirme alentando a no rendirme cuando más de una ocasión quise abandonar, por sus consejos por no perder la fe en mí muchas gracias las amo mucho.

Dedico esta tesis a Nancy Muñoz Pérez y Rodrigo Romero Muñoz, mi esposa, mi hijo y a la bebe que viene en camino, a ellos por su amor, confianza y paciencia puesta en mí en los tiempos difíciles donde uno no sabe qué hacer si rendirse o continuar, muchas gracias por ayudarme a levantarme tomar mi mano muñequita y Roy y a continuar caminando juntos ahora los 4 los amo mucho muñequita, Roy y bebe.

Objetivo general:

Evaluar la actividad catalítica del complejo octacarbonilo-dicobalto en la reacción de hidroformilación empleando como sustrato una olefina cíclica- α -oxigenada.

Objetivos particulares:

- Llevar a cabo la síntesis de derivados de pirano conteniendo un grupo formilo en posiciones α ó β .
- Observar la influencia del oxígeno en posición α sobre la formación de los productos formil-piranos.
- Determinar el efecto de los parámetros de reacción como: Tiempo, temperatura, concentración de sustrato y catalizador, presión total e influencia de la adición de un ligante fosfínico.
- Determinar las condiciones de reacción óptimas en la reacción de hidroformilación.
- Caracterizar los productos empleando las diferentes técnicas, espectroscópicas: Resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono, infrarrojo y espectrometría de masas.

Hipótesis

Es bien conocido que la reacción de hidroformilación ocurre en el centro de insaturación de compuestos como alquenos y alquinos, sin embargo existen pocos reportes sobre el empleo de éteres de tipo vinílico como sustratos, y ya que estos compuestos presentan también un centro de insaturación es muy probable que la reacción suceda en el doble enlace, pero su reactividad puede ser modificada por la presencia del átomo de oxígeno vecino. Dicha influencia o participación es la que se desea estudiar, así como el efecto que pueden tener sobre la reacción, la modificación de los diferentes parámetros de reacción.

Prólogo

En los últimos 40 años, la aplicación industrial de procesos catalizados por complejos solubles de metales de transición ha tenido un crecimiento muy significativo debido en parte al gran desarrollo de los conocimientos de la química organometálica y al uso de esta química en procesos catalíticos. El volumen y el valor de los productos provenientes de los procesos catalíticos a tenido un crecimiento meteórico a partir de 1950. Además en los últimos años se ha observado un notable crecimiento en la demanda de productos de química fina, tales como fármacos, agroquímicos y especialmente polímeros. La preparación de estos compuestos requiere tecnologías sofisticadas, muchas de las cuales están basadas en la química organometálica y en la catálisis homogénea. Esta aproximación requiere de una cuidadosa planificación de las rutas sintéticas, con pocas etapas para poder alcanzar una alta selectividad y especificidad en los productos en condiciones suaves. Ciertos compuestos de los metales de transición ofrecen un balance favorable entre la estabilidad termodinámica y la estabilidad cinética, características que los convierten en excelentes candidatos en la catálisis homogénea.

La catálisis homogénea constituye un área de gran importancia dentro de la catálisis, no solamente por su capacidad de conocer las etapas íntimas de los procesos catalíticos y proponer modelos que orientan las reacciones, sino también por la gran importancia económica de varios procesos industriales que utilizan catalizadores homogéneos, aunque tradicionalmente, los sistemas catalíticos heterogéneos han sido utilizados en la producción en gran escala de compuestos químicos intermediarios tales como: Metanol, amoníaco y la producción de gasolina de alto octanaje a partir del petróleo, los sistemas catalíticos homogéneos son comúnmente empleados en la producción de compuestos químicos de alta pureza y de alto valor agregado. Por lo tanto su gran selectividad hace que la química fina y la química farmacéutica empleen con frecuencia catalizadores homogéneos, existe por lo tanto interés económico y relevancia científica.

A través del tiempo se han desarrollado diferentes procesos catalíticos, uno de ellos es el proceso de hidroformilación.

La hidroformilación o síntesis oxo es un proceso empleado en la industria para la obtención de aldehídos a partir de olefinas en presencia de monóxido de carbono e hidrógeno. El fundamento de la reacción fue descubierto en 1938 por O. Roelen en los laboratorios Ruhrchemie (Alemania) cuando observó que al hacer reaccionar etileno con CO e H₂ a presiones y temperaturas elevadas, con catalizadores que contenían cobalto y torio, se formaba propionaldehído. La hidroformilación se desarrolló con relativa rapidez en los años siguientes, hasta llegar a ser un proceso industrial para la fabricación de alcoholes con longitudes de cadena de C₁₂ hasta C₁₆, los cuales son empleados como materias primas en la elaboración de detergentes, de manera que ya en 1945 entró en funcionamiento la primera planta a gran escala de síntesis oxo con una producción anual de 10,000 toneladas.

Actualmente, la hidroformilación ha alcanzado en todo el mundo una sorprendente importancia debido a que los aldehídos generados pueden ser transformados adicionalmente a otros productos importantes como son: alcoholes, ácidos carboxílicos y aminas a través de reacciones de reducción, oxidación y aminación reductiva respectivamente. La olefina más utilizada como sustrato es el propeno, el cual da como productos finales: Butanol y 2-etil-hexanol.

El proceso oxo ha sido notablemente estudiado cuando los sustratos empleados son olefinas de tipo normal, sin embargo existe poca información acerca de la misma reacción cuando la olefina tiene otras características estructurales. Por lo anterior en este estudio se proporcionan los resultados y discusiones obtenidas a partir de la hidroformilación del 3,4-dihidro-pirano, un compuesto heterocíclico que contiene en su estructura cíclica un alqueno- α -oxigenado. Este manuscrito inicia con un capítulo de la reacción de hidroformilación que describe las características de esta reacción, los diferentes metales de transición utilizados como catalizadores, los sustratos empleados, los factores experimentales y las reacciones secundarias que acompañan al proceso.

Enseguida se presenta la parte experimental, donde se describe el diseño de la labor experimental realizada, así como la serie de reacciones de catálisis efectuadas para evaluar diferentes parámetros de la reacción. A continuación se dan los resultados obtenidos de este estudio a través de una serie

de tablas y gráficas, las cuales se analizan y se discuten en el capítulo siguiente. Dicha discusión apoyada por la sección de espectros de masas o resonancia magnética nuclear. Finalmente se dan las conclusiones a que se llegaron de acuerdo con los análisis de resultados.

Cabe mencionar que con el estudio realizado se pretende contribuir con la investigación realizada sobre este campo de la catálisis homogénea, en particular de la reacción de hidroformilación.

Índice

Objetivo general y objetivos particulares	II
Hipótesis	III
Prólogo	IV
Agradecimientos	VII
I. Hidroformilación	1
I.1. Generalidades.....	2
I.2. Sistemas catalíticos.....	3
I.2.1. Metales.....	3
I.3. Tipos generales de ligantes.....	6
I.3.1. Ligantes diseñados para aplicación industrial.....	8
I.3.2. Fosfinas monodentadas.....	8
I.3.3. Ligantes monodentados P-O.....	9
I.3.4. Ligantes multidentados.....	10
I.3.5. Ligantes para aplicaciones especiales.....	10
I.3.6. Preparación de precatalizadores homogéneos.....	11
I.4. Condiciones generales de reacción.....	12
I.4.1. Sustratos y reacciones.....	13
I.4.2. Olefinas no funcionalizadas.....	14
I.4.2.1. Etileno.....	14
I.4.2.2. Propeno.....	14
I.4.2.3. Butenos.....	16
I.4.2.4. Pentenos, hexenos, heptenos, octenos, nonenos y decenos.....	17
I.4.3. Olefinas funcionalizadas.....	19
I.4.3.1. Olefinas α -funcionalizadas.....	19

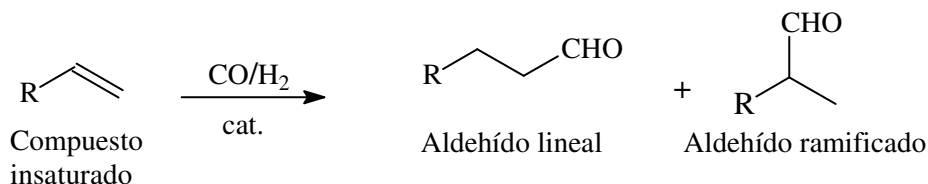
I.4.3.2. Alquinos.....	20
II. Desarrollo experimental.....	21
II.1. Purificación de disolventes.....	22
II.2. Reacciones de Hidroformilación.....	22
II.2.1. Evaluación del sistema bimetálico $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	22
II.2.1.1. Parámetros experimentales estudiados.....	23
II.2.2. Evaluación del sistema bimetálico modificado $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$	23
II.3. Aparatos.....	23
III. Resultados, discusión de tablas, gráficas y análisis de IR.....	28
III.1. En función del tiempo.....	29
III.2. Discusión de la tabla 1 y gráfica 1.....	30
III.3. En función de la concentración del catalizador.....	31
III.4. Discusión de la tabla 2 y gráfica 2	32
III.5. En función de la concentración de sustrato.....	33
III.6. Discusión de la tabla 3 y gráfica 3.....	34
III.7. En función de la presión total.....	35
III.8. Discusión de la tabla 4 y gráfica 4.....	36
III.9. En presencia de trifenilfosfina como ligante.....	37
III.10. Discusión de la tabla 5 y gráfica 5.....	38
III.11. Resultados de IR de la hidroformilación de 3,4-dihidropirano con los sistemas $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$	38
III.12. Análisis de IR.....	39
IV. Caracterización de productos.....	41
IV.1. Caracterización de los productos.....	36
V. Conclusiones.....	49
VI. Glosario de espectros.....	51

VII. Referencias.....62

I. Hidroformilación

I.1. Generalidades

La hidroformilación es la adición de gas de síntesis (syngas), una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno molecular (H₂), a olefinas en presencia de un catalizador para formar aldehídos como productos. Hidrógeno (hydro) y un grupo formilo (HC=O) se añaden a un doble enlace carbono-carbono (esquema 1).

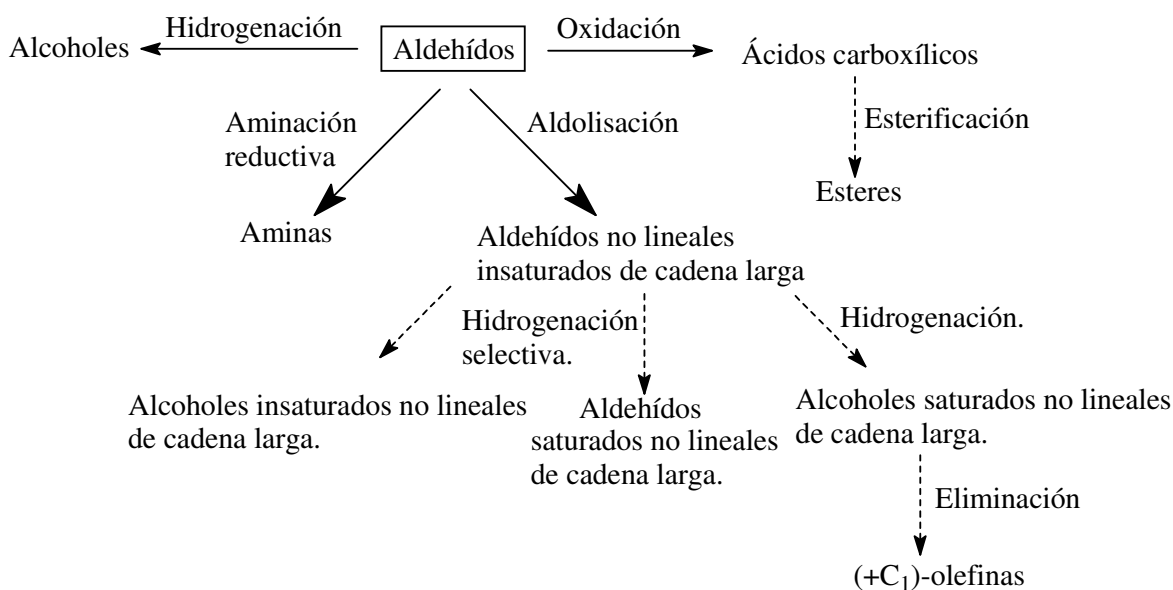


Esquema 1. Hidroformilación de olefinas.

La reacción produce, a menos que se utilice etileno como sustrato, una mezcla de productos isoméricos, n-aldehído (compuesto lineal) e isoaldehído (compuesto ramificado). Debido a que la isomerización del doble enlace en el sustrato puede ocurrir, antes de la hidroformilación, diferentes aldehídos ramificados pueden ser formados, aún incluso cuando una sola olefina terminal ha sido sometida a la reacción. Además de la velocidad de reacción, la relación de los isómeros lineal/ramificado (regioselectividad) es un parámetro importante en las reacciones de hidroformilación. Independientemente del catalizador utilizado, la hidroformilación procede mediante una adición de tipo CIS en la que el hidrógeno y el grupo CHO se adicionan por el mismo lado con respecto al doble enlace. Con grupos diferentes; en los carbonos olefínicos por ejemplo H y CH₃, se producen isoaldehídos quirales, lo cual da origen a transformaciones estereoselectivas. Lo mismo sucede cuando olefinas α , α -disustituidas, con sustituyentes diferentes, se emplean como sustratos.

La hidroformilación fue descubierta accidentalmente en 1938 por Otto Roelen (1897-1993) en los laboratorios Ruhrchemie en Alemania y se denominó "proceso oxo^{1,2}". Cuatro años más tarde, la primera unidad industrial comenzó su trabajo en IG Farben Leuna/Merseburg Alemania. Hoy en

día, este proceso representa una de las reacciones más importantes catalizadas homogéneamente en la industria. En el año 2008 se generó una producción aproximada de 10.4 millones de toneladas métricas de productos químicos provenientes del proceso oxo³. Los aldehídos formados son considerados productos finales e intermediarios valiosos en la síntesis de productos químicos a granel, como alcoholes, ésteres, aminas, etc., como se muestra en el esquema 2 además una secuencia adicional de reducción-eliminación produce olefinas isoméricamente puras conteniendo un átomo de carbono más comparada con la olefina empleada como sustrato.



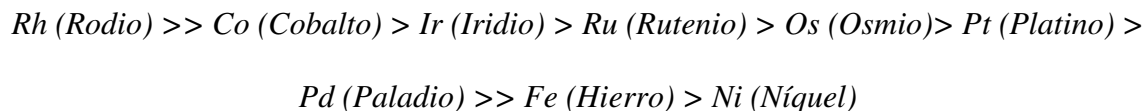
Esquema 2. Aldehídos como intermediarios en la síntesis de otros compuestos orgánicos.

I.2. Sistemas catalíticos

I.2.1. Metales

Los catalizadores típicos para la hidroformilación de olefinas, son complejos homogéneos del tipo $[HM(CO)_xL_y]$ donde L puede ser CO o un ligante orgánico, tales como fosfinas, arsinas, o estibinas, aunque las más utilizadas son las fosfinas trisustituidas. En cuanto a la actividad

catalítica de la especie metálica sin modificar (en ausencia de ligante = L) el orden de actividad generalmente aceptado es el siguiente⁴.



Hasta la fecha, sólo Rh y Co se utilizan en la práctica industrial. Una de las principales ventajas de los catalizadores de Co es su estabilidad en presencia de compuestos que pueden actuar como venenos y que se originan durante el proceso de hidroformilación. En particular, las mezclas de alquenos internos y ramificados de cadena larga que pueden ser convertidos, provienen del proceso SHOP de la industria Shell empleado para la producción de olefinas superiores o bien de la síntesis de Fischer-Tropsch a gran escala. Debido a la gran actividad que muestran los catalizadores de Co hacia la reacción de hidrogenación, como una reacción secundaria en el proceso, los aldehídos producidos pueden reducirse inmediatamente a los alcoholes correspondientes, los cuales en ocasiones son los productos finales deseados. Las principales desventajas que tiene el empleo de los sistemas de Co como catalizadores son las condiciones de reacción severas que se requieren e implican altos costos de inversión.

Catalizadores de Rh homogéneos sin modificar o modificados por ligantes, son usados predominantemente para la transformación de olefinas con una longitud de cadena $\leq C_{10}$. Tales catalizadores de Rh pueden ser hasta 1000 veces más reactivos que los complejos de Co, las principales ventajas de la catálisis con Rh están documentadas a reducidas presiones de gas síntesis y temperaturas bajas de reacción. Estas características experimentales han sido ampliamente reconocidas por la industria química. En 1980 se llevaron a cabo menos del 10% de las hidroformilaciones con Rh, sin embargo en 1995 se había incrementado el uso de los

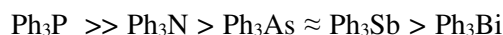
catalizadores de Rh hasta un 80%⁵. En algunos casos, una combinación de Co y Rh puede ser ventajosa. La industria ICI es una compañía dedicada a la automatización, instrumentación e instalación de procesos, con amplia experiencia en la industria del gas y petróleo declara que la adición de sales de Co a catalizadores de Rh modificados por bajas concentraciones de fosfina es beneficiosa, debido a que son solubles en disolventes orgánicos, adicionalmente previene la desactivación del catalizador por las impurezas que se formen durante la reacción, tales como compuestos de azufre o butadieno⁶.

El principal problema del metal Rh es su precio alto. El precio en el mercado mundial está dictado por la industria automotriz, que utiliza el 80% del metal en los convertidores catalíticos para los vehículos. En julio de 2008, por primera vez, el Rh rompió la barrera de los \$10,000 dólares por onza. Debido a la crisis financiera mundial, que comenzó en el último trimestre de 2008, el precio del rodio bajó de este nivel hasta alcanzar un valor de alrededor de \$ 1000 dólares por onza. A pesar de tener presuntas ventajas económicas sobre rodio, otros catalizadores metálicos han permanecido sin desarrollarse. En algunos estudios académicos, se investigó⁷ la factibilidad de los complejos homogéneos de Ru. Una comparación de los catalizadores de Rh y Ru en la hidroformilación de butenos lineales proporcionó evidencias de que los últimos son significativamente menos activos^{8,9}. Por otro lado, los catalizadores basados en Ru son más activos que los complejos de Os¹⁰, sin embargo solo una estrecha gama de sustratos se han ensayado¹¹. Garland, Li y sus colaboradores demostraron que la adición de carbonilos de Re¹² (renio), Mo¹³ (molibdeno) o W¹⁴ (wolframio), al metal Rh no modificado produce sinergias, lo que puede contribuir a la explotación más eficiente del metal precioso. El uso de Fe (hierro) como catalizador está prácticamente inexplorado hasta la fecha¹⁵, a pesar de ello se le ha atribuido a este metal un efecto prometedor en la hidroformilación con catalizadores de Rh¹⁶. El mismo grupo de investigación, así como Drent y colaboradores favorecieron el uso de catalizadores homogéneos de Pd, los cuales producen una excelente regioselectividad en la isomerización de la hidroformilación en presencia de ácidos¹⁷. Complejos de Pd modificados también se utilizan con

éxito en la hidroformilación de alquinos internos, donde se observó¹⁸ un efecto sinérgico notable con la adición de Co_2CO_8 . Complejos heterobimetálicos de Pt/Pd unidos por ligandos tiorato fueron investigados por el grupo de Masdeu-Bulto¹⁹. Complejos homogéneos de níquel y cobre se ensayaron en la carbonilación de acetileno²⁰. Un gran campo de las investigaciones académicas interesantes se ha realizado con catalizadores de Pt²¹ o modificados Pt/Sn²² (estaño), los cuales han sido estudiados intensamente desde 1970. En la versión asimétrica de la hidroformilación, en muchos casos se pueden alcanzar enantioselectividades superiores en comparación con los catalizadores de Rh²³ quirales. Sin embargo, estas investigaciones se han limitado a escala de laboratorio hasta la fecha.

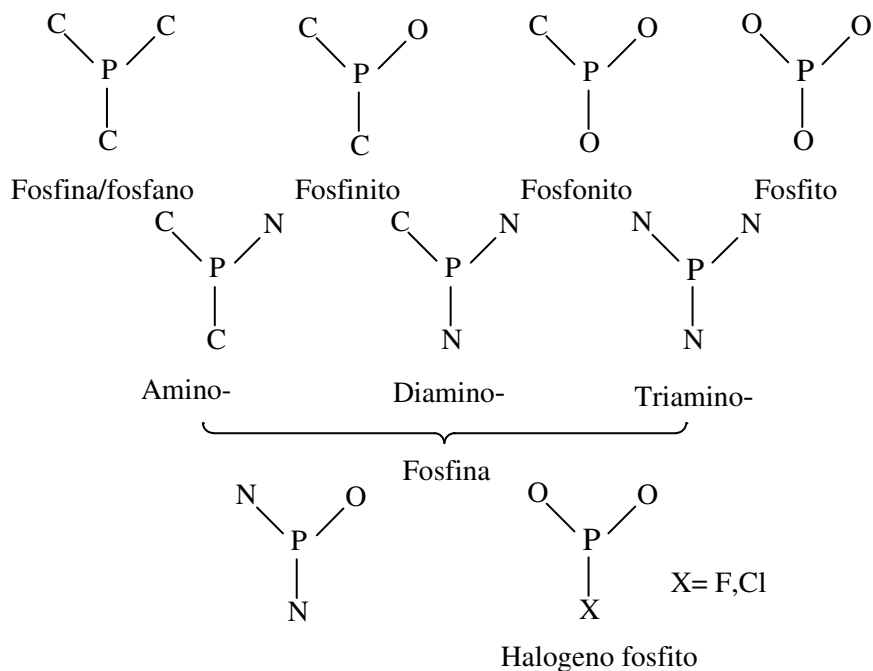
I.3. Tipos generales de ligandos

Para aplicaciones industriales, independientemente del metal utilizado (Co, Rh), sólo los compuestos de fósforo trivalentes se utilizan como ligandos auxiliares. Otros compuestos considerados potencialmente como ligandos, pertenecen a los compuestos basados en elementos de la quinta fila de la tabla periódica, aunque no han desempeñado un papel importante hasta la fecha. Ocasionalmente algunos compuestos trivalentes de As (arsénico), Sb (antimonio) y Bi (bismuto) son útiles y han dado origen a patentes²⁴. Se encontró el siguiente orden de actividad en la hidroformilación catalizada por complejos de Rh, modificados por la presencia de ligandos del grupo V.



Además de la menor actividad que muestran las aminas como ligandos, en comparación con las fosfinas, también exhiben menor quimioselectividad favoreciendo la formación de alcoholes²⁵, así como alcanos. En algunos casos, se han utilizado ligandos tiorato tipo puente en los complejos dinucleares de Rh, con la finalidad de generar efectos de cooperación entre los dos centros

metálicos²⁶. Ligantes tipo fosfina (también llamados fosfanos) se caracterizan por tener tres átomos de carbono unidos al átomo de fósforo central (esquema 3). Excepciones son compuestos insaturados de P (P-heterociclos) y fosfinas primarias o secundarias, estas dos últimas son menos utilizadas como ligantes.



Esquema 3. Clasificación de ligantes de fósforo en base a la naturaleza del átomo de fósforo.

El reemplazo de un sustituyente en las fosfinas terciarias, por un grupo oxo produce ésteres de ácido fosfinoso (fosfinitos). La sustitución adicional con alcohol da ésteres de ácido fosfonoso (fosfonitos) y ésteres de ácido fosforoso (fosfitos). Otra posibilidad de modificación es la incorporación de N-sustituyentes los cuales producen aminofosfinas, diaminofosfinas y triaminofosfinas respectivamente.

Los complejos de Co modificados con trialquilfosfinas o triarilfosfinas, frecuentemente exhiben menor actividad o eficiencia catalítica en comparación con el catalizador de Co no modificado. Estos catalizadores de Co modificados por fosfinas generalmente promueven la reducción del aldehído, por lo que en la mayoría de los casos el producto final es el alcohol correspondiente. En

comparación, los catalizadores de Rh modificados por fosfinas terciarias como ligantes, son catalíticamente más activos que sus análogos metálicos no modificados por la presencia de ligantes fosfínicos.

En particular, los fosfitos, fácilmente accesibles por ser mejores aceptores- π que las fosfinas, facilitan la disociación de CO durante el ciclo catalítico y por lo tanto dan lugar a mayores velocidades de reacción, esto concuerda con estudios anteriores en donde fosfinas menos básicas producen mayores velocidades de reacción y conducen a mayores relaciones aldehído lineal/ramificado²⁷. Catalizadores de Rh modificados por trialquilfosfinas generan predominantemente alcoholes sin la formación de aldehídos como productos intermedios²⁸.

I.3.1. Ligantes diseñados para aplicación industrial

El precio y estabilidad a largo plazo de los ligantes de fósforo son cuestiones fundamentales para el cálculo de los costos totales de un proceso industrial. En los laboratorios académicos, se han preparado cientos de ligantes para explorar las relaciones de estructura-actividad/ selectividad, pero sólo muy pocos de ellos tienen alguna posibilidad de encontrar una aplicación más amplia. La preparación ideal del ligante implica procedimientos cortos con alto rendimiento y basados en materias primas baratas. La preparación modular de estructuras relacionadas puede ser una ventaja adicional para efectuar la optimización final en términos de actividad, selectividad y estabilidad. Como es habitual, en tales sistemas modulados, pequeños cambios en la estructura del ligante pueden causar efectos grandes.

I.3.2. Fosfinas monodentadas

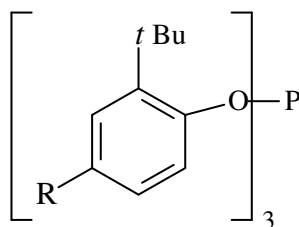
Históricamente, en el primer proceso de hidroformilación catalizado por complejos modificados de cobalto, posteriormente por complejos de Rh, en su mayoría PPh_3 se ha utilizado como ligante debido a que este es un compuesto accesible, barato y bastante estable en presencia de aire. También se ha reportado en la literatura²⁹, el empleo de trialquilfosfinas más volátiles, por

ejemplo PEt_3 y PBU_3 . Con cierto éxito, el óxido de trifenilfosfina (TPPO) se ha utilizado como ligante de coordinación tanto para Co^{30} como para Rh^{31} , sin embargo son necesarias condiciones de reacción más severas o la adición de PPh_3 para estabilizar el catalizador de Rh.

I.3.3. Ligantes monodentados P-O

Los organofosfitos son menos sensibles a la oxidación que las fosfinas, debido a que los enlaces P-O son débiles donadores- σ pero fuertes receptores- π . Esta cuestión facilita la disociación del CO a partir del centro metálico. Por lo tanto, en la hidroformilación catalizada por Rh, la sustitución de fosfinas por fosfitos contribuye a un aumento sustancial en la velocidad de reacción.

Los fosfitos se producen por condensación de PCl_3 con fenoles sustituidos. Algunos de estos fenoles y fosfitos son comercialmente disponibles en una amplia variedad y a gran escala, ya que se utilizan como antioxidantes para la estabilización de polímeros³². Los primeros fosfitos de tipo **1** fueron empleados como ligantes en los procesos de hidroxiformilación de las industrias Shell³³ y UCC, (desde 2001, Dow Chemical), y todavía están en uso en la industria. También, el tris(2,4-di-*tert*-butilfenil)fosfito **1c** (esquema 4) es ampliamente utilizado a escala de laboratorio.³⁴



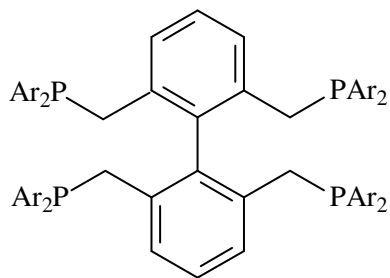
1a: R=H
1b: R=Me
1c: R= *t* Bu
 Shell, UCC

Esquema 4. Ligantes fosfito sustituidos.

I.3.4. Ligantes multidentados

Sólo muy pocos ligantes que llevan tres grupos de fósforo, por ejemplo 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (Triphos), han sido investigados en la reacción de hidroformilación.³⁵ Probablemente un grupo de fósforo se disocia a partir del metal durante el ciclo catalítico.³⁶ Ligantes fosfínicos tetradentados derivados de pentaeritritol fueron empleados por Mitsubishi y Kasei en la hidroformilación catalizada por rodio.

Con ligantes tetrafosfínicos como los que muestra el (esquema 5), se determinaron selectividades lineales superiores al 95% y rendimientos de hasta 94% de aldehídos totales a partir de 2-alkenos (2-penteno, 2-hexeno y 2-octeno) en la reacción de hidroformilación.³⁷



Ar = Ph; 3,5-F₂C₆H₃; *p*-CF₃C₆H₄
p-MeC₆H₄; *m*-CF₃C₆H₄; 3,5-(CF₃)₂C₆H₃

Esquema 5. Ligantes multidentados.

La *n*-regioselectividad aumentó en relación a la naturaleza del grupo Ar de acuerdo al siguiente orden, que indica un efecto electrónico notable.



I.3.5. Ligantes para aplicaciones especiales

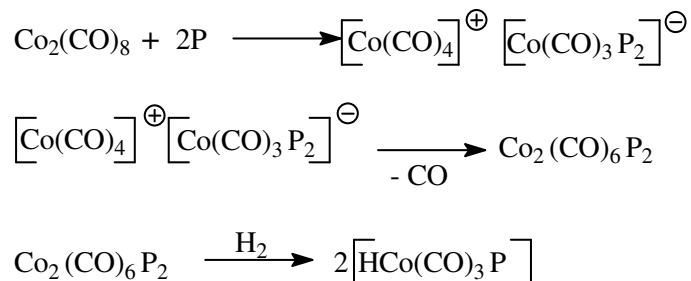
Un punto crucial en el proceso experimental de una reacción de hidroformilación, es la separación del producto y el catalizador. En el mejor de los casos, este último puede ser reciclado y usado para las siguientes corridas experimentales. Un gran avance al respecto, fue el uso de los

ligantes sulfonados TPPTS [sal trisódica de la tris m-sulfonilfenil] fosfina en el proceso Ruhrchemie/Rhone-Poulenc para la hidroformilación de propeno. Probablemente, hasta la fecha, este es el único proceso de hidroformilación realizado en un sistema bifásico acuoso usado en la industria. El TPPTS exhibe una excelente solubilidad en agua (~ 1.1 kg/l), en general, es insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos utilizados en reacciones catalíticas bifásicas.³⁸

Algunos intentos para incorporar grupos sulfonato en ligantes difosfina más sofisticados, como BISBIS³⁹ o BINAS⁴⁰ fueron reportados. La sulfonación de fosfinas arílicas se lleva a cabo por lo general en ácido sulfúrico fumante a temperatura ambiente. La secuencia de sulfonación puede ser bastante compleja y por lo general produce una mezcla de productos regioisómeros con diversos grados de sulfonación en los anillos arílicos.

I.3.6. Preparación de precatalizadores homogéneos

Los catalizadores para la reacción de hidroformilación pueden contener o no, ligantes orgánicos auxiliares. En todos los casos, en lugar del catalizador correspondiente, un precatalizador más estable se somete a la reacción, que se convierte en condiciones de gas síntesis en la especie catalíticamente activa. La modificación del metal con ligantes orgánicos se puede lograr en un recipiente separado antes de la reacción de hidroformilación o in situ. Los catalizadores de Co no modificados se producen generalmente a partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, un sólido sensible al aire. El compuesto es un fuerte irritante y dañino para los ojos, la piel y las membranas mucosas. Alternativamente, el octanoato de cobalto se utiliza también. La modificación de los catalizadores de Co con ligantes de fósforo puede ser realizada mediante la mezcla de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ con un exceso del ligante para producir una sal, que se convierte rápidamente a temperaturas más altas en la especie dimérica $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{P}_2$ (esquema 6). El precatalizador correspondiente se forma en presencia de H_2 o gas de síntesis.



Esquema 6. Preparación del precatalizador de cobalto modificado.

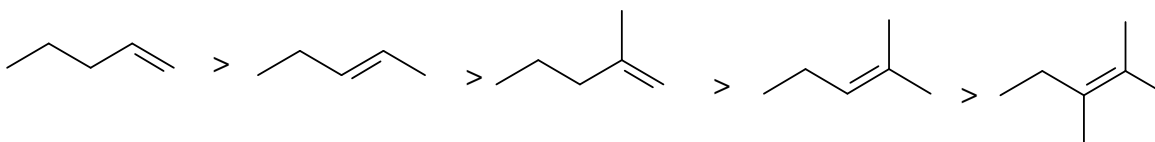
I.4. Condiciones generales de reacción

La conversión de la olefina, la quimioselectividad y la regioselectividad hacia la formación del aldehído deseado son fuertemente dependientes de las condiciones de reacción. En la literatura se han descrito numerosas y diferentes modificaciones, por lo tanto, sólo algunas tendencias típicas se mencionarán. Albers et al. investigaron la hidroformilación de olefinas lineales a presiones de gas de síntesis en un rango de 7-550 megapascales de presión con una relación de CO/H₂ 1 a 1⁴¹. En general, el rendimiento y la conversión disminuye con el aumento de la presión. Con 1-octeno como sustrato a baja presión, se formaron todos los aldehídos isoméricos, mientras que a presión alta, sólo 1 y 2-nonanal fueron producidos. Obviamente, en esta reacción, presiones altas de gas de síntesis favorecen la reacción de hidroformilación sobre la reacción de isomerización de la olefina empleada como sustrato. De acuerdo con esta conclusión, a presión alta y con 4-octeno utilizado como sustrato, se formaron principalmente aldehídos internos. La relación de la presión parcial de CO/H₂ también afecta el resultado de la hidroformilación. Presiones parciales superiores de H₂ promueven la formación de los precursores RhH(CO)₂P₂ activos, mejorando así la velocidad de la reacción. Los mejores resultados se obtuvieron con una relación CO/H₂ de 1 a 2. Cabe señalar, sin embargo, que un exceso de hidrógeno puede dar lugar tanto a la hidrogenación de la olefina como del aldehído conduciendo a la formación del alcano y alcohol correspondiente. La presión elegida depende de la actividad del metal (catalizadores de Rh o

Co), el ligante y la reactividad del sustrato. Por lo general, la reacción se realiza entre 80-140 °C. Para la hidroformilación selectiva a menudo las diferencias de 20-40 °C son importantes.

I.4.1. Sustratos y reacciones

En la mayoría de los procesos de productos químicos a granel se emplean principalmente olefinas no funcionalizadas de diferentes longitudes de cadena, no obstante los sustratos funcionalizados son también moléculas interesantes. Principalmente, olefinas terminales reaccionan más rápido que las olefinas internas. La tasa de la hidroformilación disminuye al aumentar el impedimento estérico del sustrato⁴². El orden de reactividad que exhiben las olefinas en la reacción de hidroformilación se muestra en el (esquema 7).



Esquema 7. Orden de reactividad mostrado por la olefinas en la reacción de hidroformilación.

Se encontró que el orden era independiente del metal utilizado (Rh o Co). La hidroformilación de olefinas ramificadas requiere condiciones de reacción más severas o alternativamente, un catalizador más activo. Principalmente, la hidroformilación de olefinas trisustituidas y sobretodo las tetrasustituidas es desfavorable. Por otra parte, los grupos funcionales presentes en la olefina pueden alterar la regioselectividad "normal" de la hidroformilación debido a efectos electrónicos. Un ejemplo es el estireno, donde por lo general se forma el aldehído ramificado. La isomerización del doble enlace puede cambiar la estructura del sustrato inicial. Gladfelter y colaboradores observaron que el 1-octeno, en presencia de una pequeña cantidad de un catalizador de Rh-difosfito bajo condiciones de gas de síntesis, se convierte en una mezcla de cis- y trans-octeno antes de que inicie la reacción de hidroformilación⁴³. La isomerización es una

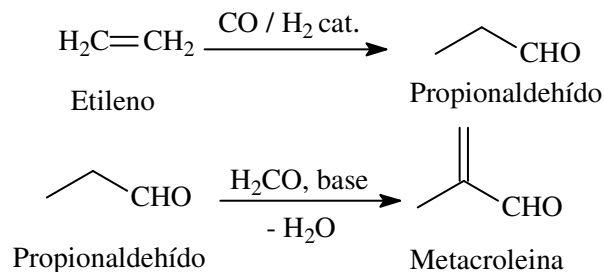
reacción reversible y dependiente de la temperatura, Behr et. al., investigaron el equilibrio termodinámico del trans-4-octeno en condiciones similares⁴⁴, dentro de 45 minutos se alcanzó el equilibrio que consiste de la mezcla siguiente: 2 % de 1-octeno, 11 % de 2-octenos y 28 % de 3-octenos. Sólo el 59 % de 4-octeno se mantuvo.

I.4.2. Olefinas no funcionalizadas

Importantes alquenos acíclicos no funcionalizados utilizados en la industria, son en particular etileno (C_2), propeno (C_3), butenos isómeros (C_4), octenos (C_8) y olefinas de hasta una longitud de cadena de (C_{18}). En general, se hace una distinción entre los de cadena corta (C_3 - C_4), de cadena media (C_5 - C_{12}) y de cadena larga (C_{13} - C_{19}). Algunas olefinas lineales, tales como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno, se pueden extraer selectivamente del proceso Fisher-Tropsch. En 2008, el consumo mundial de aldehídos fue de 10 millones de toneladas, un tercio de los cuales se consumen en Europa occidental. Es importante observar que la hidroformilación también desempeña un papel relevante en la eliminación de compuestos insaturados durante el proceso de craqueo en la refinación del petróleo. Comúnmente estas olefinas no deseadas, podrían generar polímeros viscosos o sólidos capaces de bloquear los carburadores e inyectores de vehículos, estas olefinas son convertidas en alcanos por hidrogenación, los cuales resultan ser inofensivos.

I.4.2.1. Etileno

La hidroformilación de etileno se asocia generalmente con estudios modelo en reacciones en fase gaseosa utilizando metales sobre soportes u óxidos metálicos⁴⁵. Una reacción secundaria importante en estas condiciones es la hidrogenación de CO que produce metanol. Sólo unos pocos catalizadores homogéneos, tal como el complejo de Wilkinson ($[RhCl(PPh_3)_3]$)⁴⁶, se estudiaron para la hidroformilación de etileno para dar propionaldehído (esquema 8).⁴⁷



Esquema 8. Producción de metacroleína por hidroformilación de etileno.

La posterior reacción aldólica con formaldehído en presencia de una base lo transforma a metacroleína; el proceso ha sido patentado por la empresa BASF⁴⁸. Favorablemente, la hidroformilación y la condensación aldólica se pueden realizar como una reacción tándem en un sistema acuoso de dos fases.⁴⁹

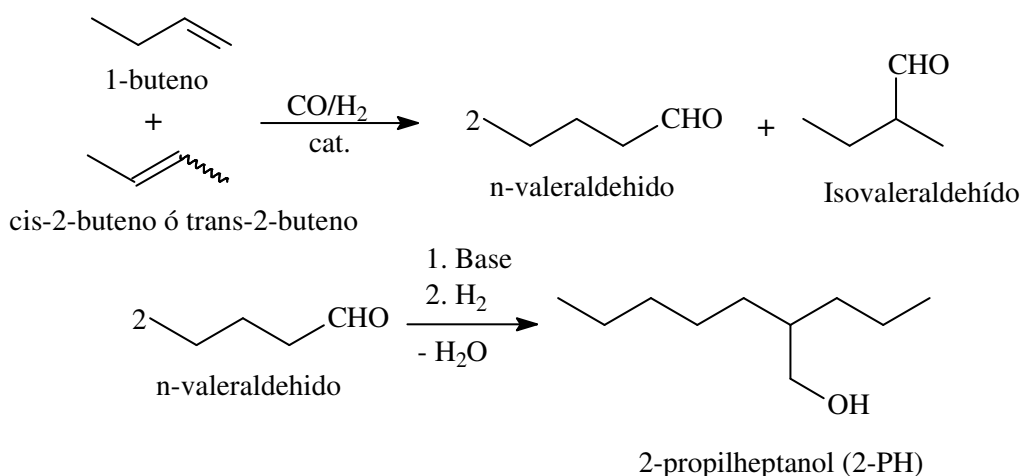
I.4.2.2. Propeno

Desde un punto de vista cuantitativo, la química oxo más importante es la producción de n-butiraldehído con un consumo anual mundial superior al 50 % comparado con todos los demás aldehídos. En comparación, la producción mundial de isobutiraldehído es de sólo el 15 %. Los principales productores son, BASF, Dow Chemical, Oxea Corporation y Eastman. Un método particularmente innovador de la reacción de hidroformilación es el empleo de un sistema acuoso de dos fases en presencia de un catalizador de Rh-TPPTS^{50, 51}. El n-butiraldehído se utiliza para la fabricación de n-butanol y ácido n-butírico. La mayor parte del n-butiraldehído se somete a una condensación aldólica para producir el correspondiente aldehído insaturado C₈.⁵² Este último se hidrogena sobre un catalizador heterogéneo para producir 2-etilhexanol (2-EH), que se utiliza para la fabricación de bis (2-etilhexil) ftalato (DEHP), el plastificante estándar utilizado en la preparación de cloruro de polivinilo (PVC) en la industria de los polímeros. Alternativamente, la esterificación con ácido adípico produce bis (2-etilhexil)adipato (DEHA), el cual es otro alcohol

plastificante, que también ha sido utilizado como fluido hidráulico así como un componente de lubricantes de aviación.

I.4.2.3. Butenos

La hidroformilación no selectiva de butenos lineales produce n-valeraldehído e isovaleraldehído, el primero es sobre todo necesario para transformaciones adicionales (esquema 9).^{53,54}

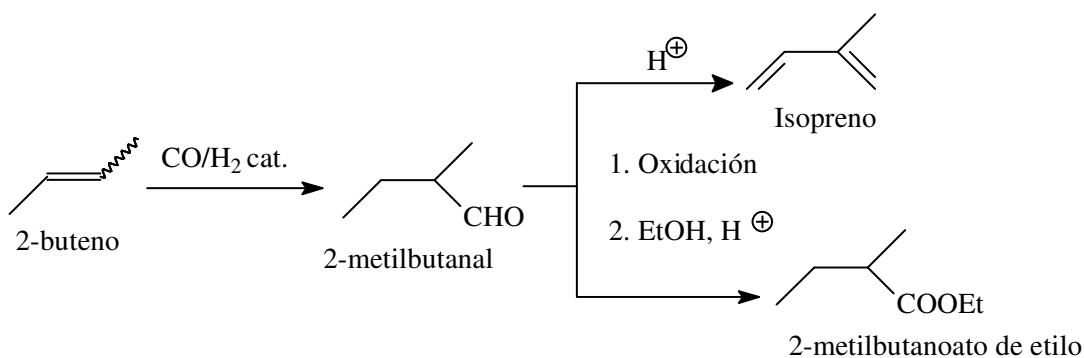


Esquema 9. Regioselectividad de la hidroformilación isomérica de butenos y su transformación subsecuente.

En una escala técnica, el problema de regioselectividad se puede resolver con un proceso de dos etapas utilizando dos catalizadores diferentes de Rh, como fue sugerido por Celanese. En el primer paso, 1-buteno se convierte en el aldehído con una selectividad lineal/ramificado de 85/15 usando un catalizador barato de Rh-monofosfina. Después de la separación de n-pentanal, el residuo, que contiene principalmente 2-butenos, se somete a un segundo procedimiento de hidroformilación bajo condiciones de isomerización con el uso de un complejo de Rh modificado por un ligante de fósforo bidentado más caro. La aplicación principal del n-valeraldehído es su transformación en 2-propilheptanol (2-PH) por condensación aldólica y la posterior hidrogenación del producto (esquema 9).

Como 2-EH, 2-PH es también un importante alcohol plastificante. Adicionalmente, el N-valeraldehído también se utiliza como un ingrediente en las mezclas de saborizantes.

La hidroformilación de 2-buteno en condiciones no isomerizantes, produce selectivamente 2-metilbutanal⁵⁵, que se puede convertir en presencia de un ácido, tal como fosfato de boro, en isopreno⁵⁶ (esquema 10). La oxidación y posterior esterificación con etanol conduce a la formación de 2-metil butanoato de etilo, que es un importante ingrediente aromático de perfumes y licores.



Esquema 10. Formación de isopreno o 2-metil butanoato por hidroformilación.

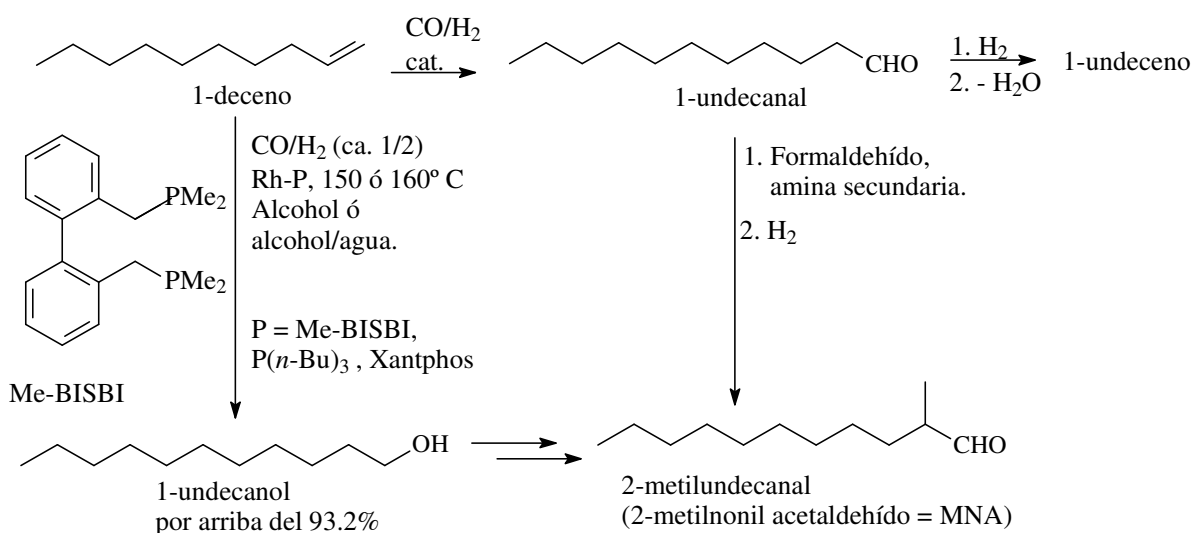
I.4.2.4. Pentenos, hexenos, heptenos, octenos, nonenos y decenos

Isómeros de pentenos, hexenos, octenos, nonenos y decenos, así como algunos otros con estructura definida se han utilizado frecuentemente en la investigación académica para estudiar las propiedades de nuevos sistemas catalíticos. Por ejemplo, 1-penteno y 2-penteno se han utilizado como sustratos modelo para determinar la actividad de isomerización de los catalizadores de Ru⁵⁷ o Rh.^{58, 59}

La hidroformilación regioselectiva de n-hexeno produce 1-heptanal, que se convierte en el ácido heptanoico por oxidación. Este último se utiliza para la fabricación de ésteres de polioles y alcoholes plastificantes.

1-octeno⁶⁰ se utiliza como sustrato en el primer paso del proceso de Sasol (probablemente utilizando tecnología de Dow / UCC) para su homologación a 1-noneno. La hidroformilación es

llevada a cabo con un catalizador de rodio modificado por PPh_3 o con difosfito como ligante, que eventualmente produce n-regioselectividades de 85-92%. 1-noneno es formado por hidrogenación del aldehído seguido por el tratamiento térmico que induce la eliminación de agua. La hidroformilación de 1-deceno para la producción de 1-undecanal es un proceso importante en la fabricación de perfumes (esquema 11). El primer proceso es desarrollado por Ruhrchemie y está basado en un catalizador de Co.⁶¹ Informes más recientes de laboratorios académicos recomiendan el uso de sistemas bifásicos. En base a lo anterior, Monflier, Tilloy y colaboradores mostraron que la presencia de ciclodextrinas metiladas puede mejorar la n-regioselectividad en agua⁶². Alternativamente, 1-undecanal puede ser transformado por condensación aldólica con formaldehído y posterior hidrogenación en 2-metilundecanal (metilnonilo acetaldehído =MNA⁶³) MNA es un producto natural que se encuentra en el aceite de cáscara de kumquat (género de árboles y arbustos frutales de la familia de las rutáceas). Es un ingrediente principal codiciado en perfumería por su fuerte fragancia a naranjas e incienso. Su mercado actual se estima en 500-600 toneladas/año y se emplea para la producción de sabores y fragancias. Productores y proveedores importantes, son Symrise, Givaudan, Firmenich, y Kao Corporation.



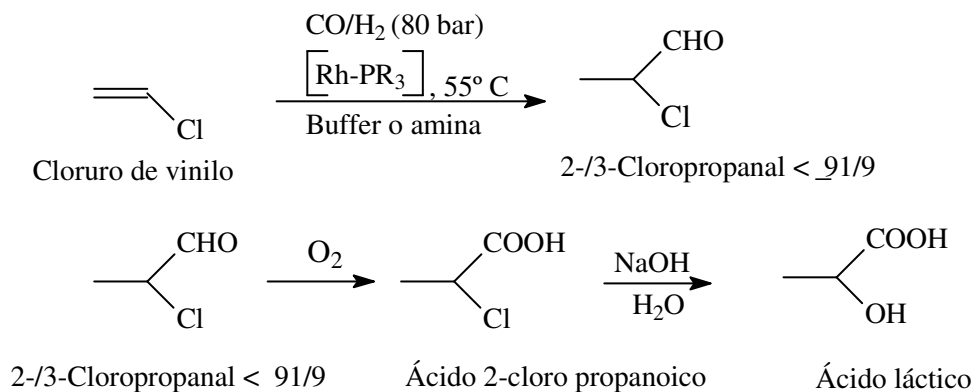
Esquema 11. Hidroformilación de 1-deceno y sus transformaciones subsecuentes.

I.4.3. Olefinas funcionalizadas

La hidroformilación de olefinas funcionalizadas proporcionan acceso a aldehídos con uno o más grupos funcionales adicionales. Tales aldehídos funcionalizados pueden ser vendidos como productos finales o son utilizados como intermedios en la síntesis de productos químicos finos, productos farmacéuticos y fragancias.

I.4.3.1. Olefinas- α - funcionalizadas

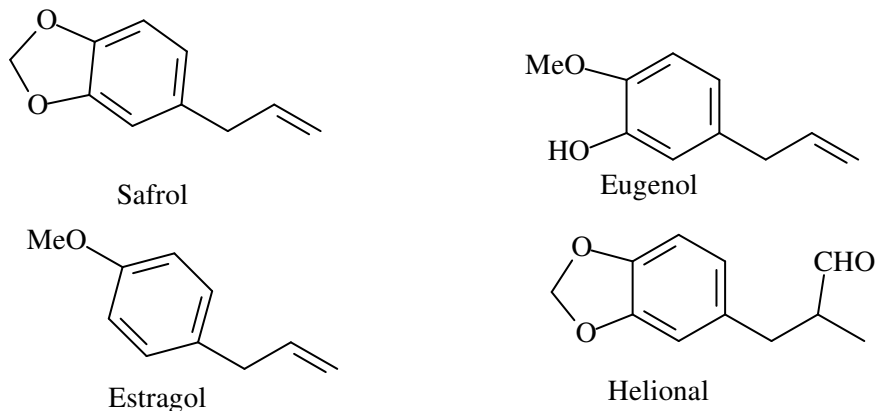
Toatsu Mitsui patentaron la hidroformilación catalizada por Rh de cloruro de vinilo para dar el térmicamente inestable 2-cloropropanal (esquema 12).⁶⁴ El 2-aldehído se obtiene con excelente regioselectividad. Después de la oxidación del grupo aldehído y el reemplazo del sustituyente cloro por un grupo hidroxilo en medio básico, se produce ácido láctico racémico⁶⁵. Los éteres vinílicos como sustratos por lo general dirigen el ataque a la posición vecina del átomo de oxígeno⁶⁶ produciendo éteres α -hidroformilados.



Esquema 12. Síntesis de ácido láctico a partir de cloruro de vinilo.

La hidroformilación altamente isoregioselectiva de algunos arenos alílicos es de considerable interés⁶⁷, por ejemplo el eugenol, safrol, estragol producen aldehídos con variadas aplicaciones como saborizantes, perfumería y en la industria farmacéutica (esquema 13). Por ejemplo, la

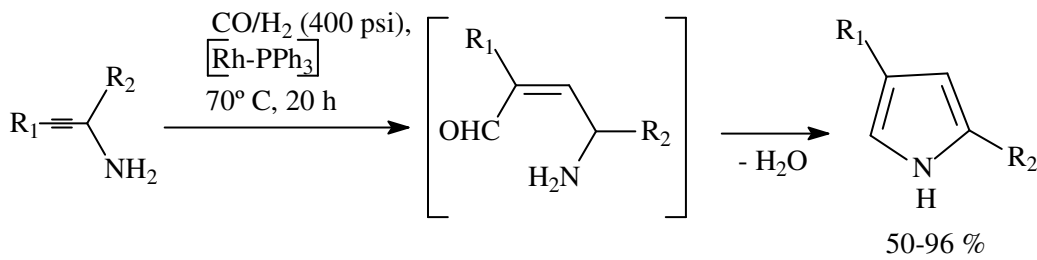
hidroformilación selectiva de safrol comercial produce helional, una sustancia bastante olorosa con fragancia a flores y notas verdes.⁶⁸



Esquema 13. Arenos alílicos de interés y sus productos hidroformilados.

I.4.3.2. Alquinos

Hay sólo unos pocos estudios sobre la hidroformilación de alquinos⁶⁹. Las primeras investigaciones se llevaron a cabo con un dialquino conjugado que en presencia de catalizadores de Rh, producen formilbutadienos con bajos rendimientos⁷⁰. Especialmente con aril-alquinos, la hidrogenación del triple enlace se convierte en una reacción competitiva importante. Por lo tanto, además del aldehído insaturado, difenilacetileno también produjo *cis*-estilbeno. Alquinos asimétricamente disustituídos no exhiben regiodiferenciación. Scampi et. al. usaron β -aminoalquinos en condiciones gas de síntesis en presencia de Rh como catalizador y obtuvieron como productos derivados del pirrol (esquema 14).



Esquema 14. Hidroformilación de β amino alquinos.

II. Desarrollo experimental

II.1. Purificación de disolventes

Tetrahidrofurano (THF)

El THF se pasa a través de una columna empacada con alúmina recibiendo en un matraz de 2000 ml, enseguida se somete el disolvente a la temperatura de reflujo en presencia de KOH bajo corriente de N_2 durante 48 horas, una vez terminado este tiempo, el disolvente se recupera por ebullición y posterior condensación en un colector del cual es separado mediante una jeringa hipodérmica y trasladado a otro matraz, donde se agrega Na_2CO_3 anhidro agitando la solución, la sal se elimina por decantación. Finalmente, se le adiciona sodio metálico, Na (en forma de alambre) y benzofenona como indicador. El matraz se coloca nuevamente a reflujo bajo corriente de N_2 . El disolvente se recupera en un condensador equipado con una llave lateral a partir de la cual se obtiene el disolvente mediante el uso de una jeringa cada vez que va a ser utilizado (figura 1 (A y B)).

II.2. Reacciones de hidroformilación

II.2.1. Evaluación del sistema bimetálico $Co_2(CO)_8$ en la hidroformilación de 3,4-dihidropirano en condiciones de la reacción de gas de síntesis (CO/H_2)

La solución de catálisis se preparó de la siguiente manera:

Se disolvió con agitación en un ambiente de atmósfera inerte 0.1 mmol de $Co_2(CO)_8$ (Strem Chemical Company) en 5 ml. de THF, recién destilado bajo el sistema Na-benzofenona, a esta disolución se le agregaron 10.1 mmoles (1 ml.) de 3,4-dihidropirano (Aldrich) y se transfirió la disolución al reactor, el cual estaba cerrado herméticamente y desgasificado, mediante una jeringa hipodérmica. El reactor metálico es presurizado con gas de síntesis (CO/H_2 , 1:1) a 800 psi y sumergido en un baño de aceite a una temperatura de 150 °C durante periodos de tiempo que fluctúan entre 1 a 10 horas. Al término de la reacción, el reactor se enfría, es despresurizado y abierto. A continuación, la disolución es percolada a través de una columna empacada con alúmina y la disolución resultante es analizada por CFV-EM (cromatografía en fase vapor

acoplada a espectrometría de masas) para detectar los productos generados, la cuantificación de los mismos se realizó por CFV (cromatografía en fase vapor). Adicionalmente los productos son caracterizados por IR (espectroscopía de infrarrojo). Cabe indicar que todas las operaciones fueron llevadas a cabo en condiciones inertes con la utilización de una línea mixta vacío-N₂ y con la ayuda de técnicas de Schlenk⁷¹ (figura 2 (A y B)).

II.2.1.1. **Parámetros experimentales estudiados**

Aplicando esta metodología se realizó el estudio del efecto de los siguientes parámetros de reacción en el sistema de catálisis Co₂(CO)₈:

- Efecto de la temperatura (75, 100, 125 y 150° C).
- Efecto del tiempo (1, 2, 4, 6, 8 y 10 horas).
- Efecto de la presión (400, 500, 600, 700 y 800 psi).
- Influencia de la concentración de Co₂(CO)₈ (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mmoles).
- Influencia de la concentración de sustrato (1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 ml.).
- Influencia de la presencia de ligante (0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 mmoles).

II.2.2. **Evaluación del sistema bimetálico modificado con trifenilfosfina. Co₂(CO)₈/PPh₃**

En los procesos de catálisis con precursores de Co modificados, se emplea la técnica anterior con la siguiente modificación: En el momento de preparar la disolución de Co₂(CO)₈ en THF, enseguida se adiciona PPh₃ y después el sustrato. La metodología experimental que se continúa es completamente similar a la previamente descrita.

II.3. **Aparatos**

- Las reacciones de hidroformilación se llevaron a cabo en un reactor Parr de Alta Presión modelo 4712D (figura 3).

- Todas las operaciones se realizaron bajo atmósfera inerte empleando una línea mixta de vacío-nitrógeno.
- Las mezclas de reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 5890 equipado con detector de ionización y columna HP 225(30m. x 0.53 mm.) usando N₂ como gas acarreador a una velocidad de flujo de 2 ml./min. El programa de análisis empleado fue el siguiente: 35° C (3 min.) hasta 220° C (10 min.) a una velocidad de calentamiento de 10° C/min.
- Los espectros de masas se determinaron mediante la técnica combinada CFV-EM utilizando un aparato Hewlett Packard modelo 5895B equipado con una columna de vidrio (25 m X0.3 mm) empacada con 5 % de fenilsilicona. El programa de análisis efectuado en este equipo fue similar al del equipo anterior.
- Los espectros de IR se registraron en un espectrómetro de Infrarrojo Nicolet 5SX empleando la técnica de película.
- Los espectros de RMN (resonancia magnética nuclear) se obtuvieron a partir de un instrumento Varian modelo Gemini-200, utilizando Si(CH₃)₄ como compuesto de referencia, cloroformo deuterado como disolvente y agua deuterada (D₂O) para realizar el intercambio del protón ácido.

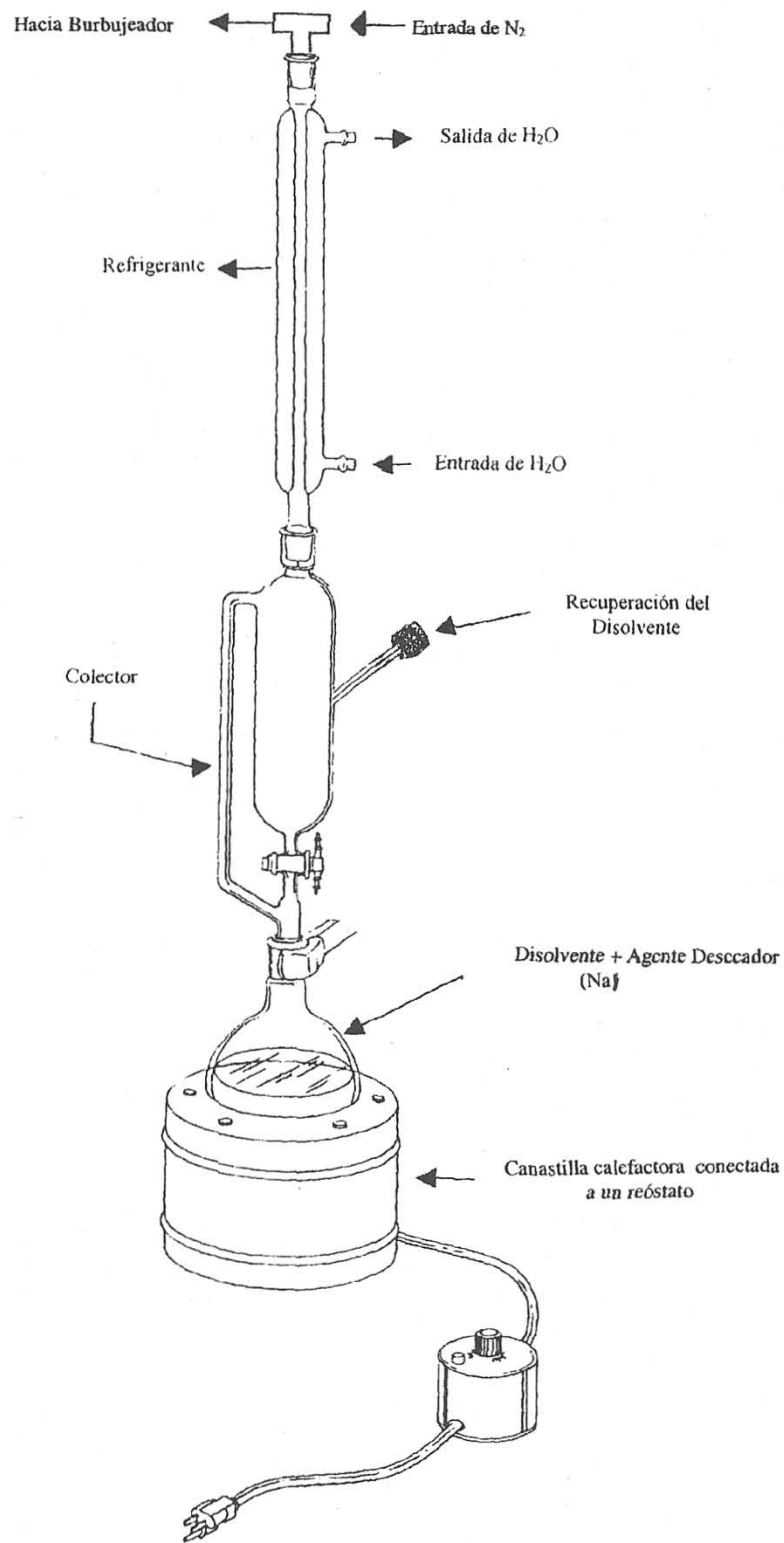


Figura 1. (A) Sistema empleado para purificar tetrahidropirano (THF) en atmósfera inerte.



Figura 1. (B) Sistema empleado para purificar tetrahidropirano (THF) en atmósfera inerte.

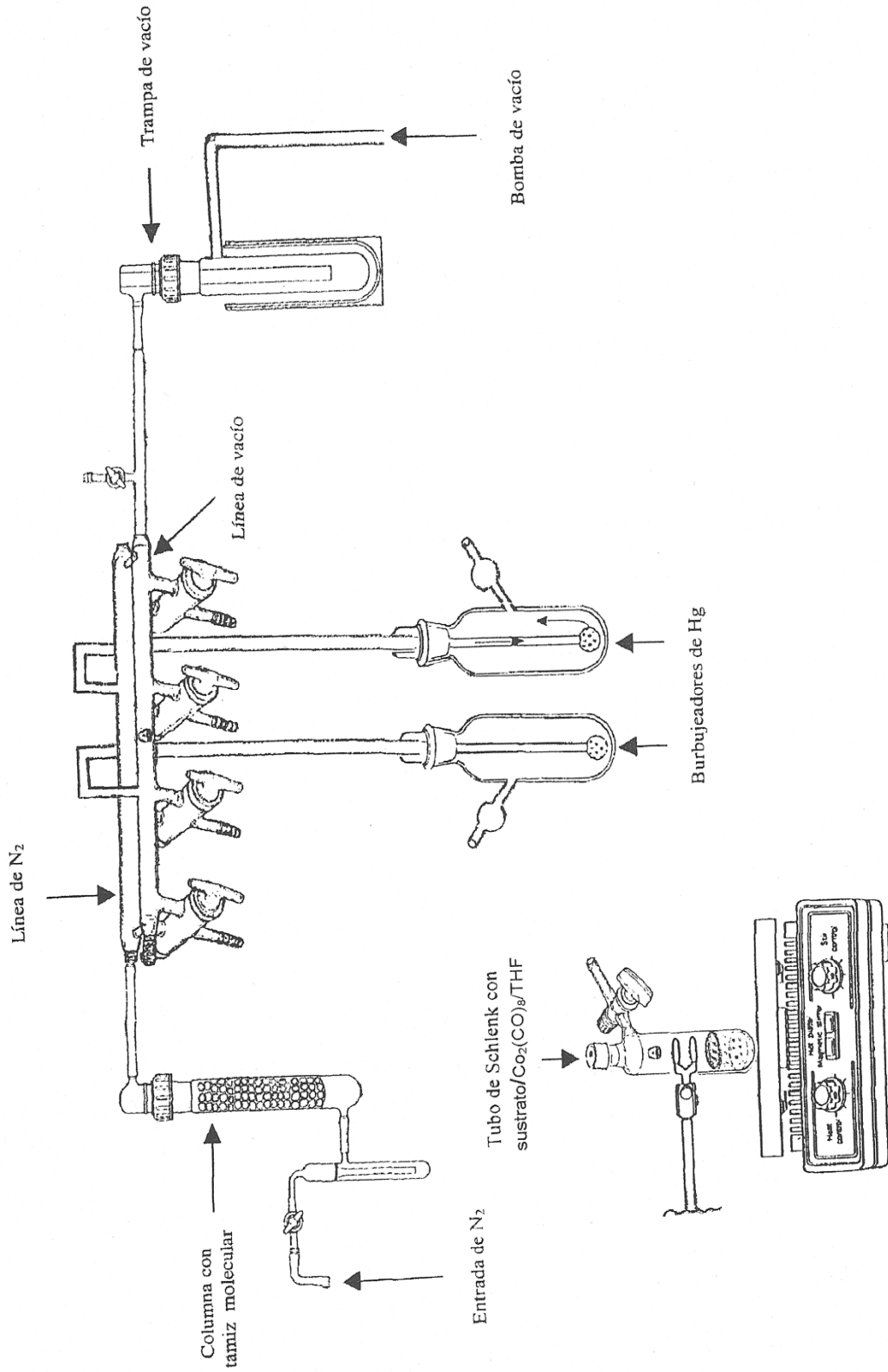


Figura 2. (A) Línea mixta vacío-nitrógeno y técnica de Schlenk.

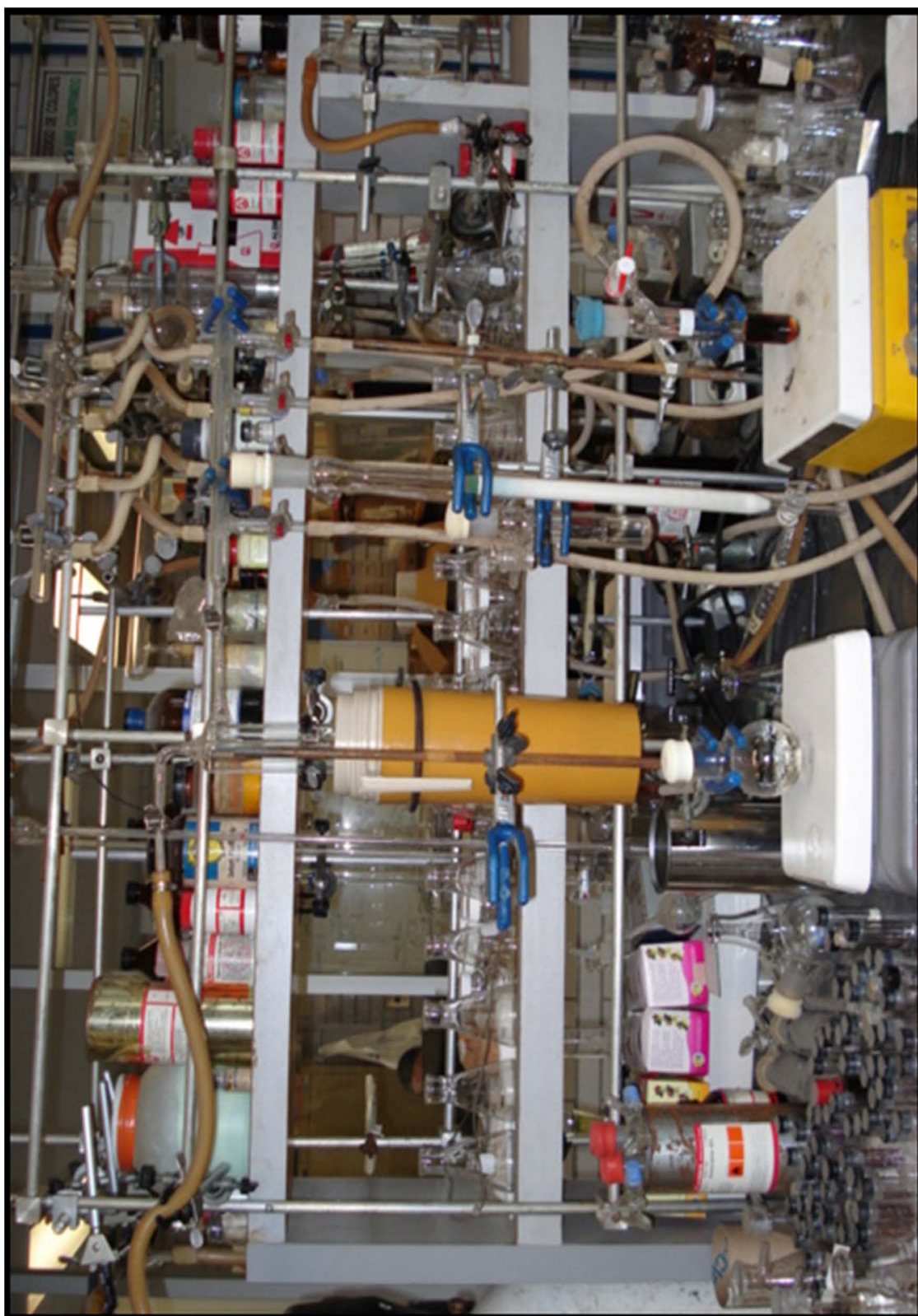


Figura 2. (B) Línea mixta vacío-nitrógeno y técnica de Schlenk.

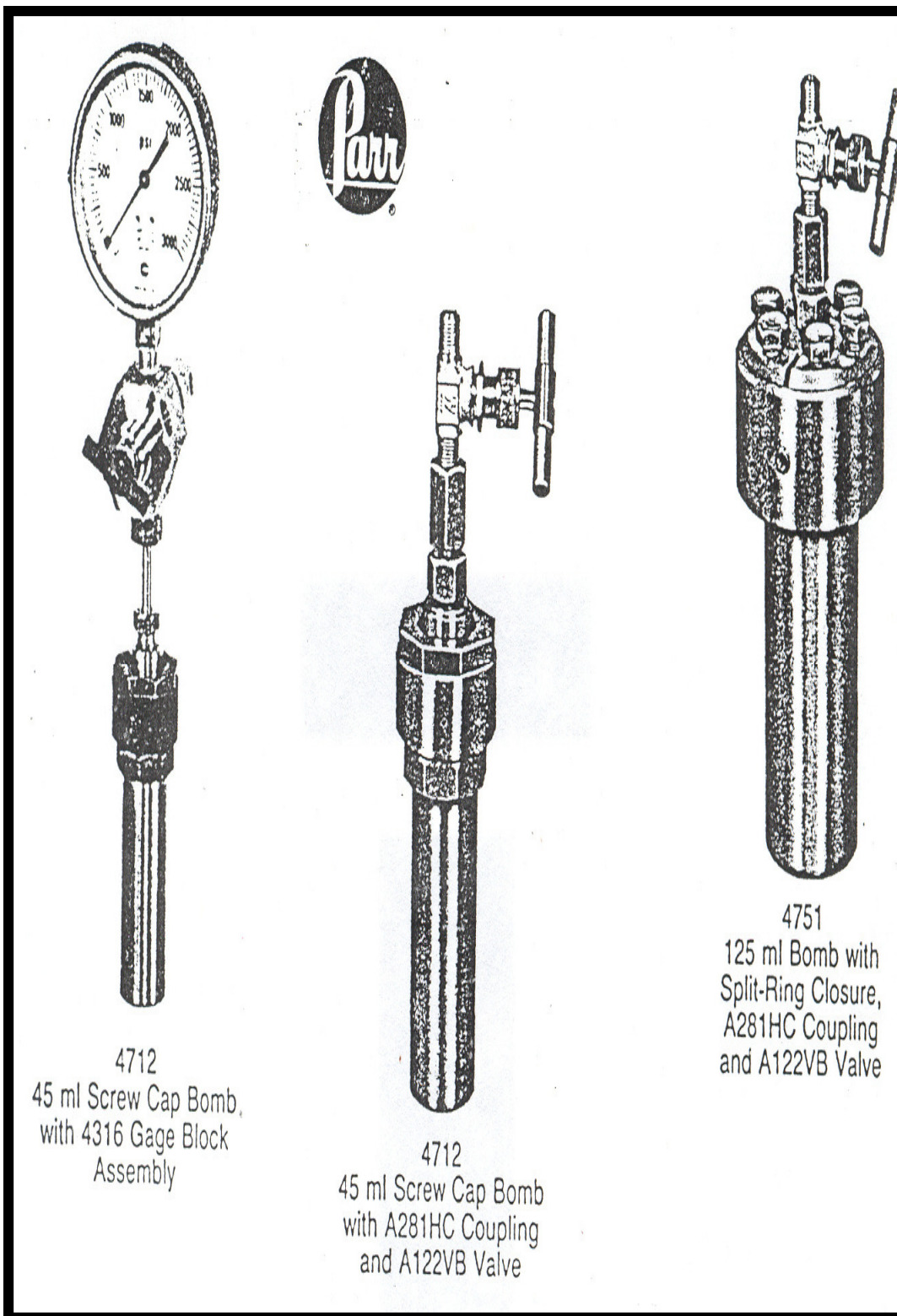


Figura 3. (A) Reactor Parr de alta presión modelo 4712D.



Figura 3. (B) Reactor Parr de alta presión modelo 4712D.

III. Resultados, discusión de tablas, gráficas y análisis de IR

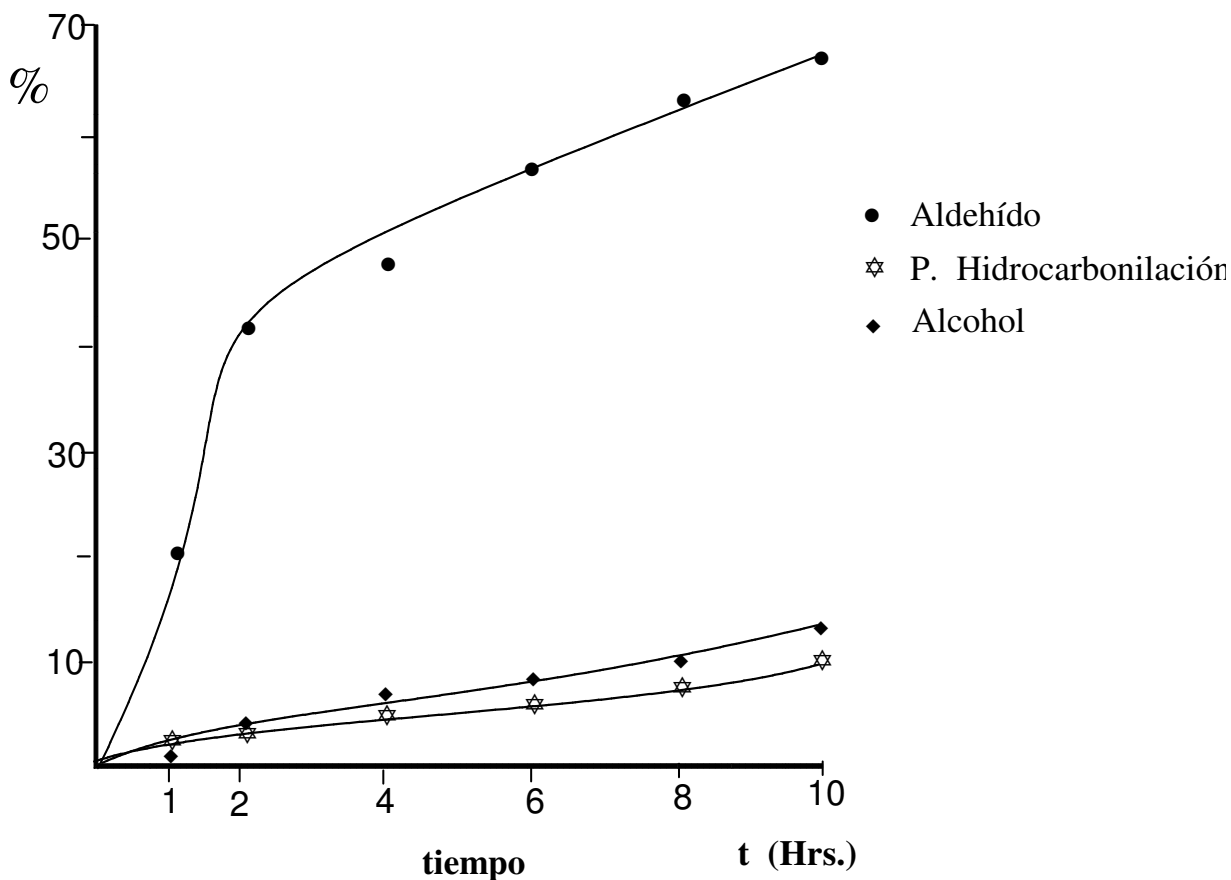
III.1. En función del tiempo

Tabla 1. Carbonilación de 3,4-dihidropirano catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8	10
Tetrahidropirano	----	1.57	2.96	3.40	4.04	3.98
3-Formiltetrahidropirano	1.36	2.20	2.91	2.91	3.36	3.18
2-Formiltetrahidropirano	19.16	39.20	44.14	54.41	59.78	64.81
3-Hidroximetiltetrahidropirano	----	1.17	1.30	2.30	2.53	2.86
2-Hidroximetiltetrahidropirano	1.91	3.02	4.86	5.86	7.78	10.34
Prod. hidrocarbonilación	3.01	3.86	5.61	6.643	7.74	9.64
Ester	----	0.67	1.08	1.54	3.54	4.13
Transformación total	25.44	51.69	62.86	77.06	88.77	98.94
Aldehído total	20.52	41.40	47.05	57.32	63.14	67.99
Alcohol total	1.91	4.19	6.16	8.16	10.31	13.20
Selectividad aldehído	80.66	80.09	74.84	74.38	71.12	68.71

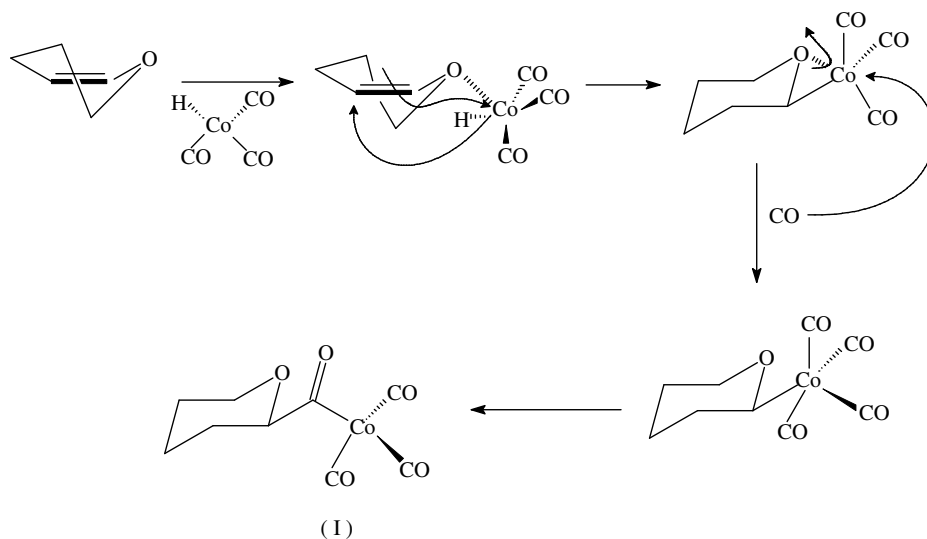
Condiciones: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0.1 mmol; 3,4-dihidropirano, 10.1 mmoles; THF, 5 ml; P = 800 psi, H_2/CO , 1:1; T = 150°C.

Gráfica 1. Carbonilación de 3,4-dihidropirano catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (en función del tiempo).



III.2. Discusión de la tabla 1 y gráfica 1

En la gráfica 1 se observa que las concentraciones de los productos: Aldehído, alcohol y producto de hidrocarbonilación-reducción se incrementan a medida que aumenta el tiempo de contacto, determinando un rendimiento máximo para el aldehído de 67.99 % con una selectividad del 68.71 % hacia esta reacción con respecto a reacciones laterales que ocurren en el proceso. Cabe indicar que en tales condiciones el producto de reducción, pirano se encuentra sólo en pequeñas concentraciones, por debajo del 4%. Por otro lado, es bien conocido que la hidroformilación de olefinas normales, conduce a la formación de una mezcla apreciable de isómeros lineal y ramificado⁷², en este caso el producto notablemente favorecido es el 2-formil-tetrahidropirano, la formación de este producto puede ser explicado considerando que el átomo de oxígeno presente en el pirano se puede coordinar previamente al átomo de Co determinando que la posición olefínica más cercana (alfa al heteroátomo) sea la que se une a él como se muestra en seguida :



Esquema 15. Formación del intermediario acil-cobalto.

En consecuencia el Co se une al carbono α al oxígeno en tanto que el hidrógeno lo hace al carbono β , el intermediario acil-metal (I) posteriormente debe reaccionar con H₂ para llevar a la formación del aldehído correspondiente.

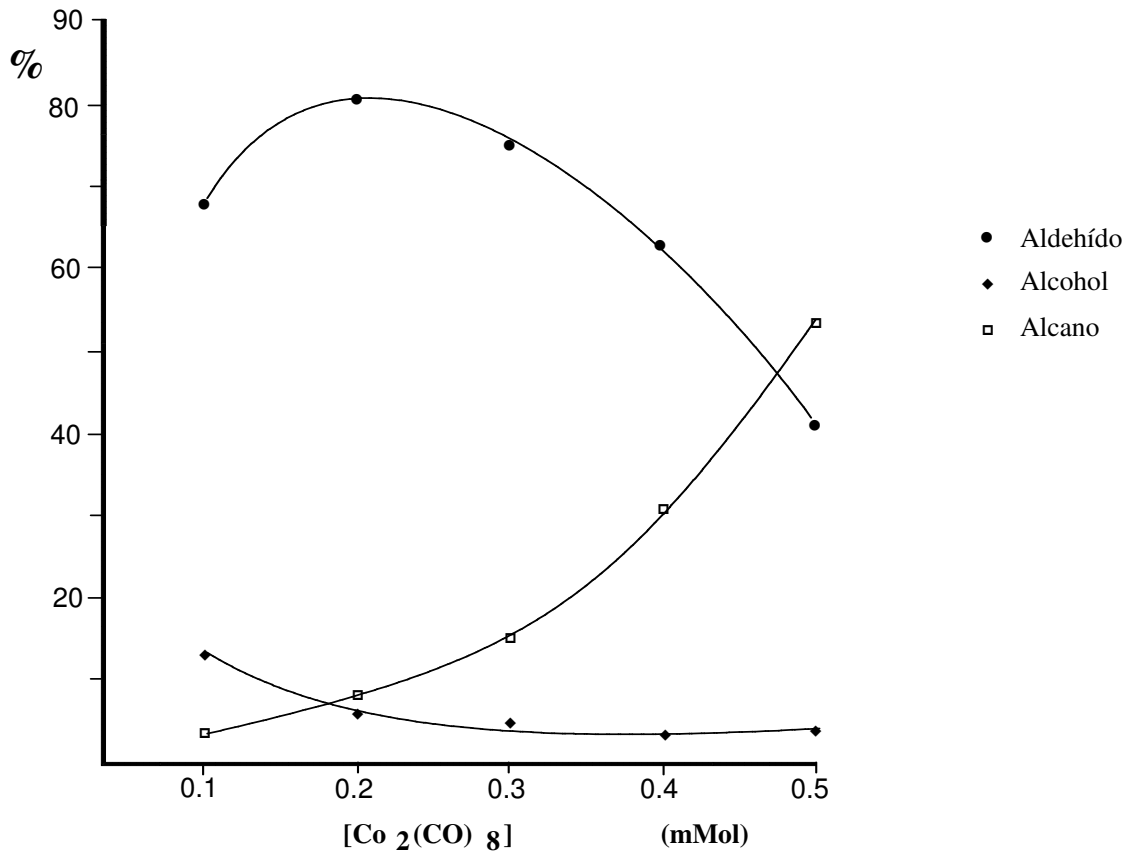
III.3. En función de la concentración del catalizador

Tabla 2. Carbonilación de 3,4-dihidropirano catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Compuesto / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (mMol)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Tetrahidropirano	3.98	8.35	16.43	30.67	53.19
3-Formiltetrahidropirano	3.18	6.51	5.27	3.02	3.48
2-Formiltetrahidropirano	64.81	74.03	69.61	60.01	37.78
3-Hidroximetiltetrahidropirano	2.86	1.55	0.80	1.45	1.15
2-Hidroximetiltetrahidropirano	10.34	4.73	4.69	2.32	3.12
Prod. hidrocarbonilación	9.64	0.78	-----	-----	-----
Ester	4.13	3.67	3.04	2.38	1.19
Transformación total	98.94	99.62	99.84	99.85	99.91
Aldehído total	67.99	80.54	74.88	63.03	41.26
Alcohol total	13.20	6.28	5.49	3.77	4.27
Selectividad aldehído	68.71	80.84	75.00	63.12	41.29

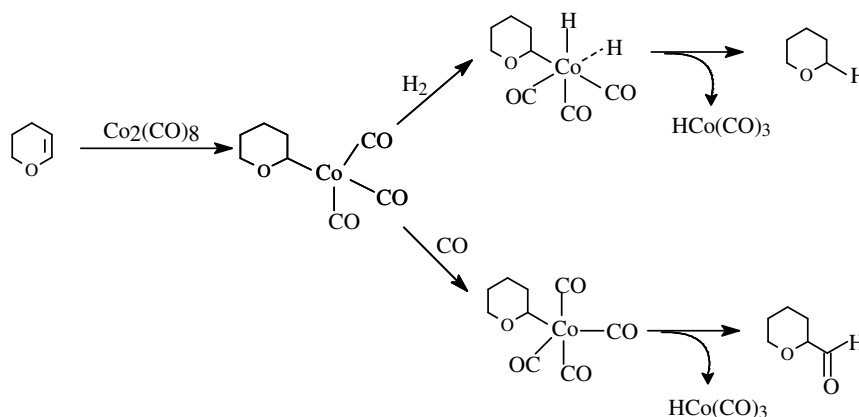
Condiciones: 3,4-dihidropirano, 10.1 mmoles; THF, 5 ml; P = 800 psi, H_2/CO , 1:1, T = 150°C, t = 10 Hrs.

Gráfica 2. Carbonilación de 3,4-dihidropirano catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (en función de la concentración del catalizador).



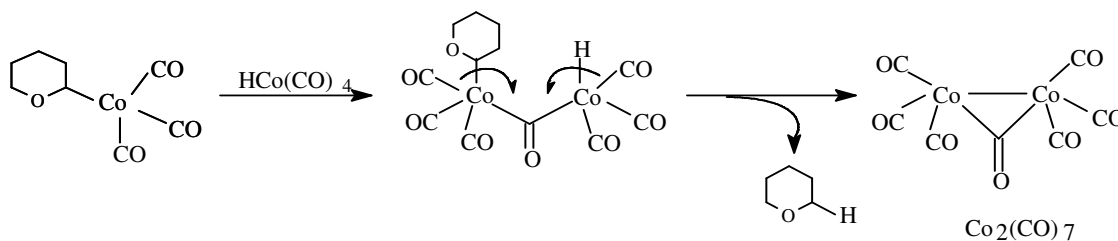
III.4. Discusión de la tabla 2 y gráfica 2

En la gráfica 2 se observa que un aumento inicial en la concentración del catalizador produce un incremento en la concentración del producto, esto sucede hasta un incremento de 0.2 mmoles, ya que a partir de este, un aumento adicional en la especie bimetálica produce una disminución en la concentración del aldehído, lo mismo ocurre con el alcohol salvo que en este el cambio es menos pronunciado. Además se observa que el incremento del catalizador genera tetrahidropirano en forma significativa, el cual es el producto de reducción del sustrato. Un exceso de catalizador debe conducir a un aumento en las concentraciones del intermediario alquil-Co así como de la especie catalíticamente activa $\text{HCo}(\text{CO})_4$. El alquil-metal⁷³ en presencia de CO e H_2 puede reaccionar con ambos en forma competitiva para dar los intermediarios correspondientes quienes continúan su trayectoria mecanística y dan lugar a los productos: Tetrahidropirano o aldehído.



Esquema 16. Formación de productos de reducción e hidroformilación a partir del intermediario alqui-metal.

Más importante sería la formación del tetrahidropirano a través de la interacción del acil-metal y la especie activa $\text{HCo}(\text{CO})_4$ mediante un mecanismo binuclear, que involucra la generación de un enlace metal-metal. Esta nueva especie bimetálica sufre una eliminación-reductiva⁷⁴ produciendo tetrahidropirano y regenerando el precursor catalítico.



Esquema 17. Eliminación reductiva del intermediario bimetálico.

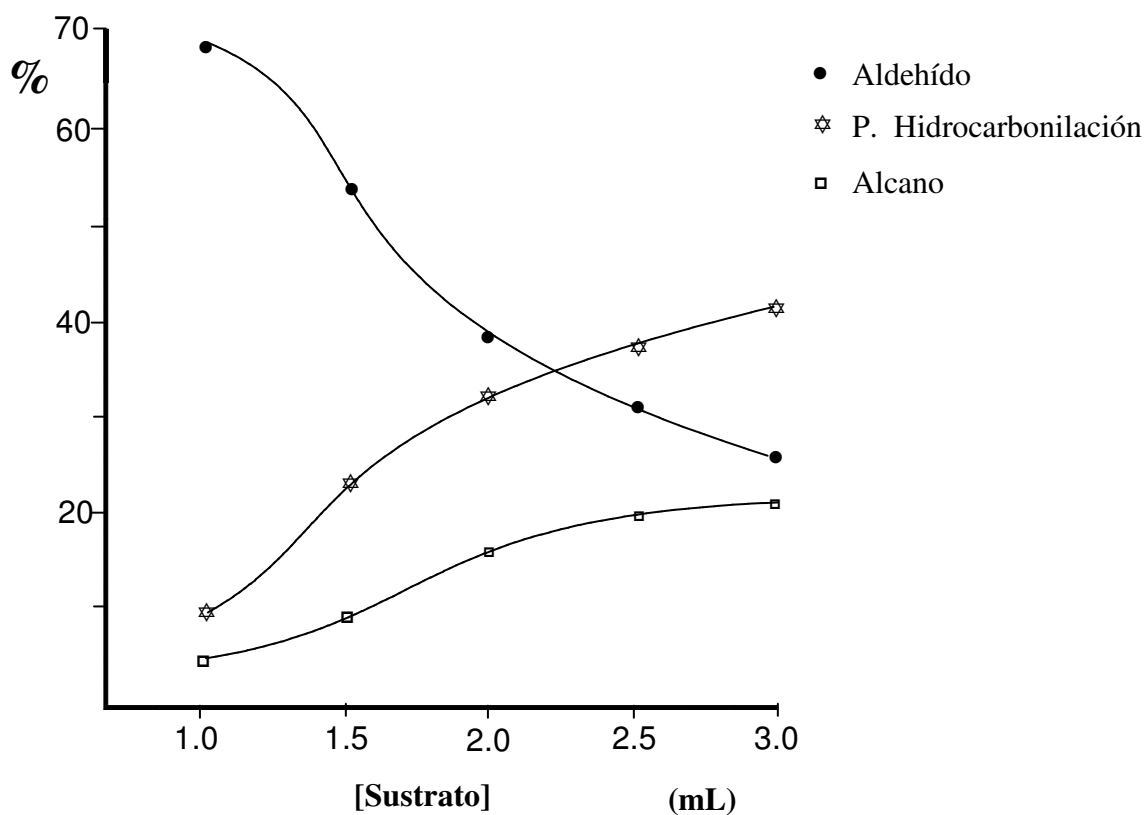
III.5. En función de la concentración de sustrato

Tabla 3. Carbonilación de 3,4-dihidropirano catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Compuesto / sustrato (mL)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Tetrahidropirano	3.98	8.04	15.33	19.56	21.14
3-Formiltetrahidropirano	3.18	2.63	1.72	1.24	0.97
2-Formiltetrahidropirano	64.81	49.94	36.20	29.84	25.30
3-Hidroximetiltetrahidropirano	2.86	1.36	2.11	0.77	-----
2-Hidroximetiltetrahidropirano	10.34	5.65	4.43	2.26	1.41
Prod. hidrocarbonilación	9.64	22.51	31.58	36.97	40.75
Ester	4.13	2.37	0.74	-----	-----
Transformación total	98.94	92.50	92.11	90.64	89.57
Aldehído total	67.99	52.57	37.92	31.08	26.27
Alcohol total	13.20	7.01	6.54	3.03	1.41
Selectividad aldehído	68.71	56.83	41.16	34.28	29.32

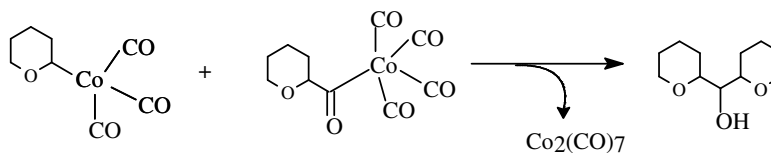
Condiciones: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0.1 mmol; THF, 5 ml; P = 800 psi, H_2/CO , 1:1; T = 150°C, t = 10 Hrs.

Gráfica 3. Carbonilación de 3,4-dihidropirano catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (en función de la concentración de sustrato).



III.6. Discusión de la tabla 3 y gráfica 3

En la influencia de la concentración de sustrato, gráfica 3 se observa una disminución en la concentración del aldehído, simultáneamente se percibe un incremento tanto en el producto de reducción como en el de hidrocarbonilación–reducción. La disminución del aldehído no se debe a su transformación hacia el alcohol correspondiente sino a que como ha sido previamente reportado con olefinas de estructura relativamente sencilla, excesos en la concentración de olefinas producen compuestos carbonílicos⁷⁵. La formación del producto de hidrocarbonilación–reducción se explica a partir de la eliminación reductiva de las especies acil-Co y alqui-Co formadas debido al exceso de sustrato que opera en el sistema de catálisis.



Esquema 18. Eliminación reductiva de las especies acil-cobalto y alquil-cobalto.

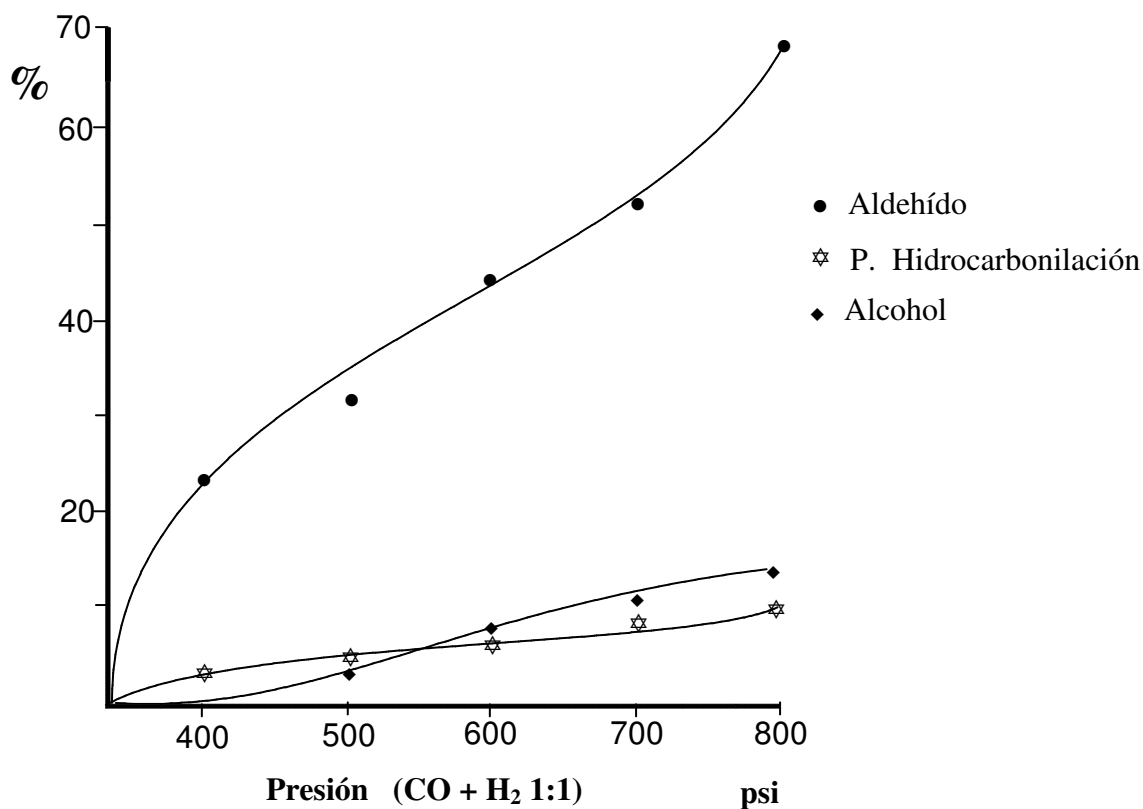
III.7. En función de la presión total

Tabla 4. Carbonilación de 3,4-dihidropirano catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Compuesto / presión(psi)	400	500	600	700	800
Tetrahidropirano	0.66	1.25	2.87	3.01	3.98
3-Formiltetrahidropirano	0.43	1.17	2.04	2.87	3.18
2-Formiltetrahidropirano	22.72	31.27	42.19	49.71	64.81
3-Hidroximetiltetrahidropirano	-----	0.53	1.12	1.74	2.86
2-Hidroximetiltetrahidropirano	-----	2.74	6.72	8.99	10.34
Prod. hidrocarbonilación	3.01	4.33	5.92	7.65	9.64
Ester	-----	-----	1.35	2.96	4.13
Transformación total	26.35	41.29	62.21	76.93	98.94
Aldehído total	23.15	32.44	44.23	52.58	67.99
Alcohol total	-----	3.27	7.84	10.73	13.20
Selectividad aldehído	87.85	78.56	71.09	68.34	68.71

Condiciones: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0.1 mmol; 3,4-dihidropirano, 10.1 mmoles; THF, 3 ml; T = 150°C, t = 10Hrs.

Gráfica 4. Carbonilación de 3,4-dihidropirano catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (en función de la presión total).



III.8. Discusión de la tabla 4 y gráfica 4

En la gráfica 4 se observa el efecto de la presión de gas de síntesis (mezcla CO/H₂) sobre la formación de los productos, siendo el aldehído el que se obtiene con mayor concentración con respecto al alcohol y el producto de hidrocarbonilación-reducción. La formación del producto de reducción en estas condiciones también es insignificante. En la misma tabla, así como en la gráfica 4 se observa que el porcentaje de transformación total va incrementando conforme se aumenta la presión, inicia con 26.35% a 400 psi y termina con 98.94% a 800 psi. Lo anterior implica que el catalizador es activo a presiones altas, en tanto que presiones bajas no estabilizan al catalizador y este puede sufrir una descomposición hacia especies menos o simplemente no activas⁷⁶.

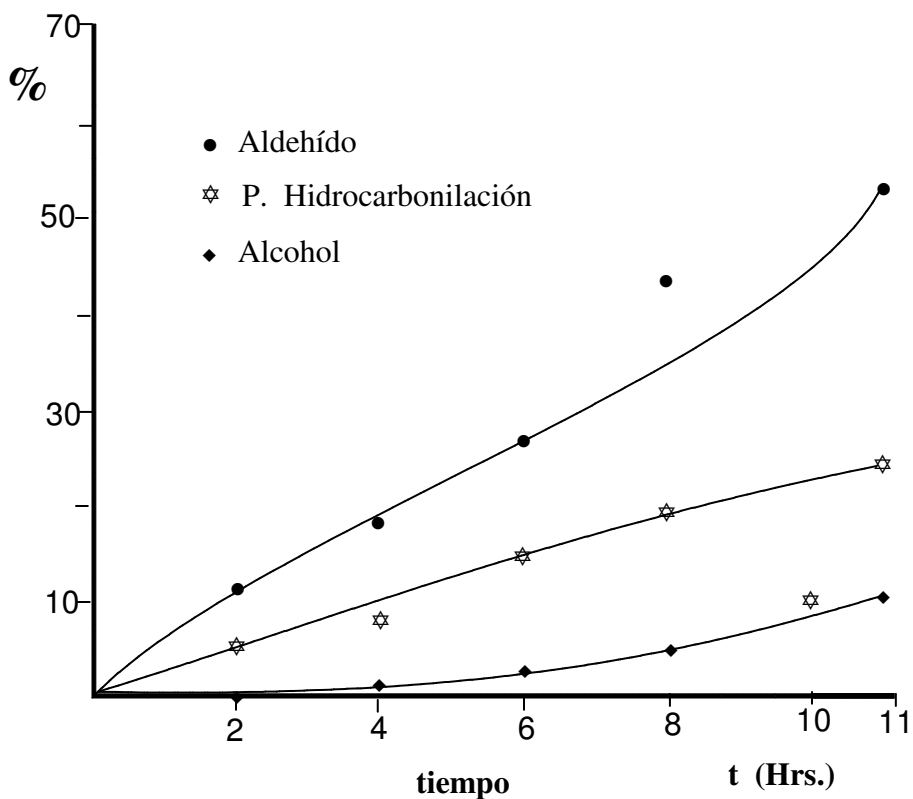
III.9. En presencia de trifenilfosfina como ligante

Tabla 5. Carbonilación de 3,4-dihidropirano catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$.

Compuesto / tiempo (hrs)	2	4	6	8	11
Tetrahidropirano	0.91	1.04	1.93	2.75	5.09
3-Formiltetrahidropirano	1.49	3.47	4.94	7.82	9.45
2-Formiltetrahidropirano	10.96	15.32	21.87	35.47	42.20
3-Hidroximetiltetrahidropirano	0.30	0.48	0.86	2.99	3.70
2-Hidroximetiltetrahidropirano	0.27	1.44	2.30	3.02	7.16
Prod. hidrocarbonilación	5.32	8.03	14.45	19.23	23.88
Ester	0.65	1.94	4.76	6.96	6.25
Transformación total	19.90	31.72	51.11	78.24	99.73
Aldehído total	12.45	18.79	26.81	43.29	53.65
Alcohol total	0.57	1.92	3.16	6.01	10.86
Selectividad aldehído	61.05	59.23	52.45	55.32	53.79

Condiciones: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0.1 mmol; PPh_3 0.2 mmoles; 3,4-dihidropirano, 10.1 mmoles; THF, 5 ml; P = 800 psi, H_2/CO , 1:1; T = 150°C.

Gráfica 5. Carbonilación de 3,4-dihidropirano catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ (en presencia de trifenilfosfina como ligante).



III.10. Discusión de la tabla 5 y gráfica 5

El efecto de la adición de PPh_3 como ligante se analiza en la gráfica 5 en la que se sugiere la participación de una especie catalítica menos activa, ya que comparando el porcentaje de aldehído formado a las dos horas con este sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$, (12.45%), representa sólo el 30% de la transformación obtenida para el mismo compuesto a las 2 horas (41.40%) en el sistema no modificado (sólo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gráfica 1). Incluso el porcentaje final obtenido para este producto (53.65%) a las 11 hrs., es menor que el porcentaje producido (67.99%) con únicamente el sistema bimetalico $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y representa sólo el 78%. Por otro lado el porcentaje de alcohol disminuye ligeramente, pero el catalizador $\text{HCo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ más estable promueve la reacción entre especies mononucleares para aumentar el producto de hidrocarbonilación-reducción.

III.11. Resultados de IR

Tabla 6. ν -CO en la carbonilación de 3,4-dihidropirano catalizada con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

t (Hrs.)	ν -CO (cm^{-1})			
1	2072 <i>m</i>	2045 <i>m</i>	2022 <i>m</i>	1885 <i>f</i>
4	2070 <i>m</i>	2045 <i>m</i>	2022 <i>mh</i>	1894 <i>f</i>
6	2073 <i>m</i>	2039 <i>m</i>	2023 <i>mh</i>	1890 <i>f</i>
8	2070 <i>m</i>	2038 <i>m</i>	2023 <i>m</i>	1887 <i>f</i>

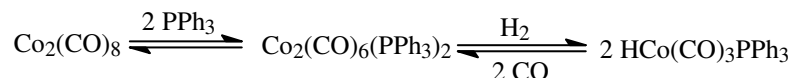
Tabla 7 ν -CO en la carbonilación de 3,4-dihidropirano catalizada con el sistema modificado $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$.

t (Hrs.)	ν - CO (cm^{-1})			
inicial	2075 <i>m</i>	1998 <i>m</i>	1939 <i>d</i>	1886 <i>d</i>
1	2077 <i>m</i>	2021 <i>m</i>	1986 <i>f</i>	1955 <i>m</i>
2	2076 <i>m</i>	2021 <i>m</i>	1987 <i>f</i>	1957 <i>m</i>
4	2076 <i>f</i>	2021 <i>f</i>	1986 <i>f</i>	1957 <i>f</i>
6	2078 <i>m</i>	2023 <i>m</i>	1986 <i>f</i>	1958 <i>m</i>

- *d*= Débil.
- *m*= Mediana.
- *mh*= Mediana con hombro.
- *f*= Fuerte.

III.12. Análisis de IR

En las tablas 6 y 7, se observan las frecuencias de vibración de los grupos carbonilo (ν -CO) de los sistemas catalíticos empleados, cabe indicar que las disoluciones son demasiado sensibles al medio ambiente. A pesar de ello, en el primer sistema se detectan bandas que corresponden a grupos CO terminales (2070, 2045 y 2022 cm^{-1}) además es notoria la presencia de una banda amplia ubicada entre 1894-1885 cm^{-1} , la que indica la existencia de la especie $\text{Co}(\text{CO})_4$ (espectro 7) sugiriendo que el mecanismo transcurre tal y como lo describen Heck y Breslow. En la tabla 6, se observa en una muestra inicial la banda en 1886 cm^{-1} (espectro 8) característica de la especie mencionada, sin embargo al adicionar PPh_3 y a medida que se llevan a cabo las reacciones esta banda desaparece junto con la ubicada entre 2038-2045 cm^{-1} y surgen otras localizadas en 1986 y 1957 cm^{-1} las cuales son indicativas de una especie disustituida. (espectro 9), las cuales establecen los siguientes equilibrios⁷⁷:



Esquema 19. Intercambio de ligantes en la formación de la especie activa.

En ambos espectros también son claramente identificables las señales clásicas para el aldehído y el alcohol correspondiente, 3417 y 1717 cm^{-1} (espectro 7); 3445 y 1724 cm^{-1} (espectro 9).

En el espectro de RMN ^1H (espectro 10a) se observa una señal múltiple en 3.9 ppm la cual integra para 1H y corresponde al grupo metino del heterociclo, también se detecta en 2.7 ppm una señal que integra para 1H la cual desaparece cuando se realiza el intercambio con D_2O (espectro 10b), lo anterior indica la existencia del grupo OH del alcohol, una señal múltiple en 3.4 ppm que integra para 4H los cuales debido a su desplazamiento químico pertenecen a los 4H de tipo metilénico ubicados en posición α a los dos átomos de oxígeno, al del heterociclo y al del carbono base del alcohol, finalmente la señal múltiple en 1.4 ppm que integra para 6H y que corresponde a los 3 grupos metileno del heterociclo. De acuerdo con este tipo de integración el espectro de RMN ^1H corresponde al 2-formil-tetrahidro-pirano, ya que el 3-formiltetrahidropirano como se reporta en la literatura^{78,79} indica una integración de 7H en la región de 3.0-4.0 ppm que corresponden al OH y a los 3 metilenos α a los átomos de oxígeno.

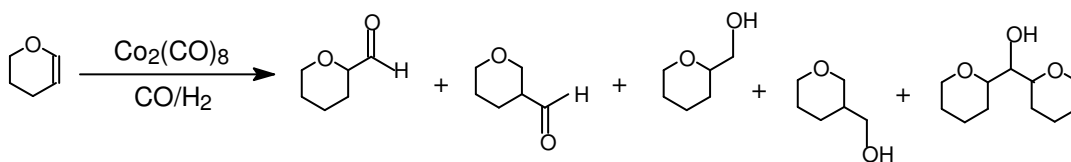
Por otro lado, el destilado a partir del cual se generó el espectro de RMN, se obtuvo entre 185-190°C y considerando las temperaturas de ebullición de ambos compuestos líquidos 187°C para

el 2-formil-tetrahydro-pirano y 103-104°C para el 3-formil-tetrahydro-pirano, es evidente que el espectro de RMN ^1H debe pertenecer al primer compuesto.

IV. Caracterización de productos

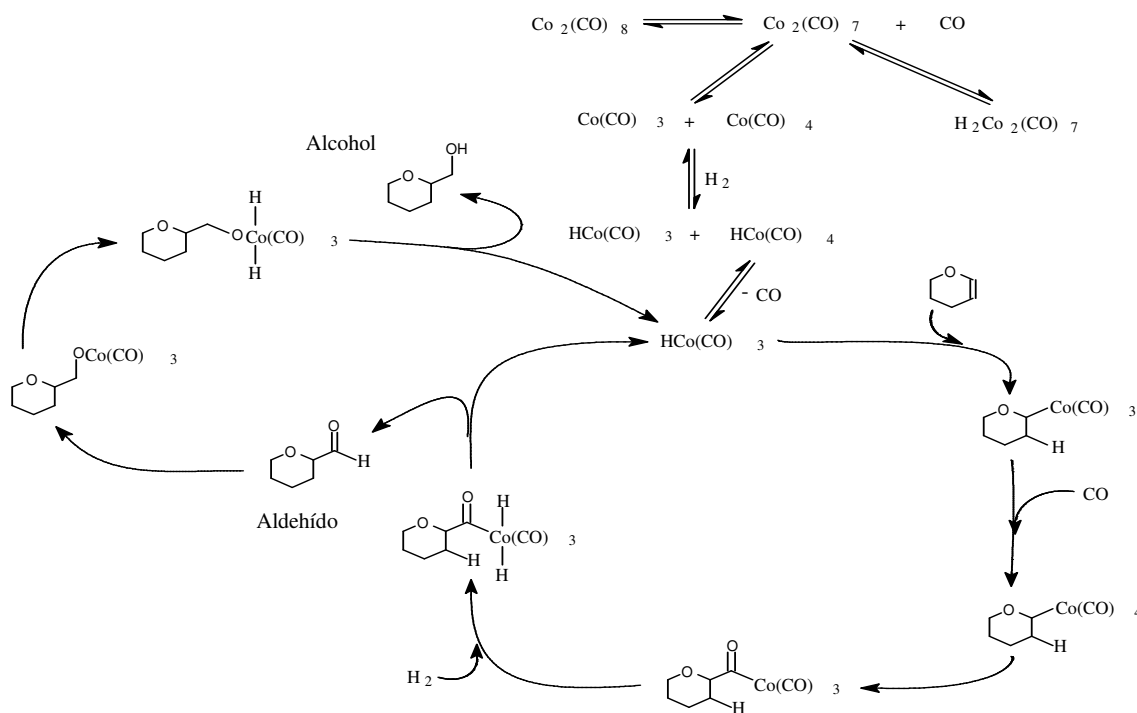
IV.1. Caracterización de los productos

Los productos determinados por EM (espectrometría de masas) y cuantificados por CFV (cromatografía en fase vapor) de la reacción de catálisis empleando como sustrato 3,4-dihidropirano, fueron: 3-formil tetrahidro-pirano, 2-formil tetrahidro-pirano, 3-hidroximetil-tetrahidro-pirano, 2-hidroximetil-tetrahidro-pirano y bis-2-tetrahidro-piranyl-metanol, este último es un producto de hidrocarbonilación que debe provenir del acoplamiento entre el acil-metal y el alquil-metal con la posterior reducción “in situ” del carbonilo al alcohol correspondiente (esquema 20).



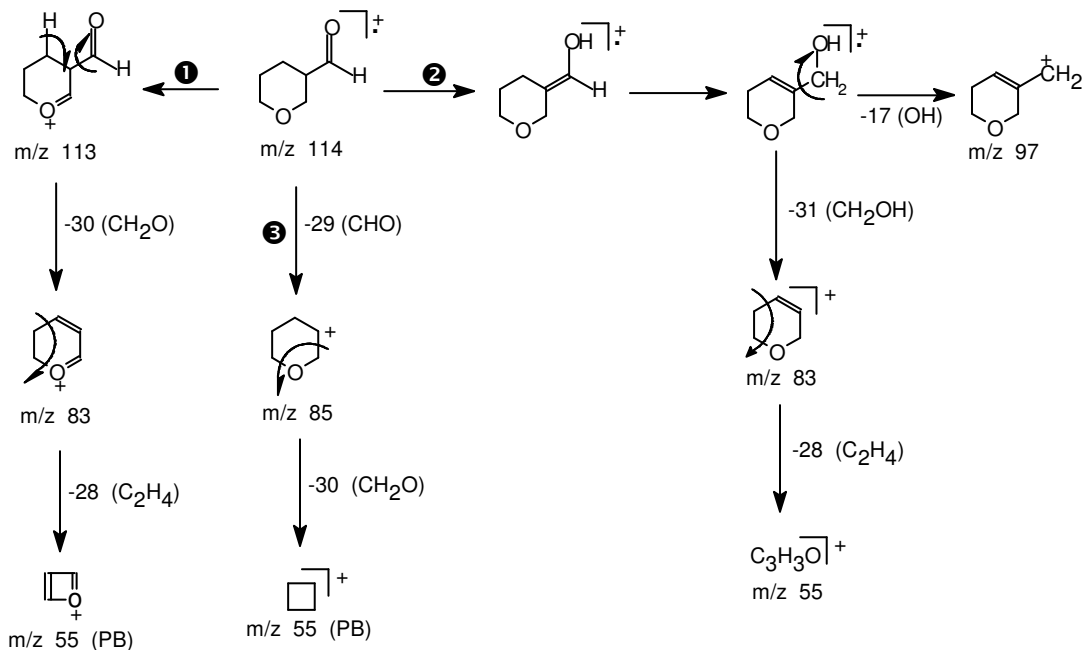
Esquema 20. Productos de hidroformilación de 3,4-dihidropirano.

El mecanismo sugerido para la formación de estos productos y de acuerdo con lo reportado por Heck y Breslow⁸⁰ es el siguiente (esquema 21):



Esquema 21. Mecanismo de hidroformilación.

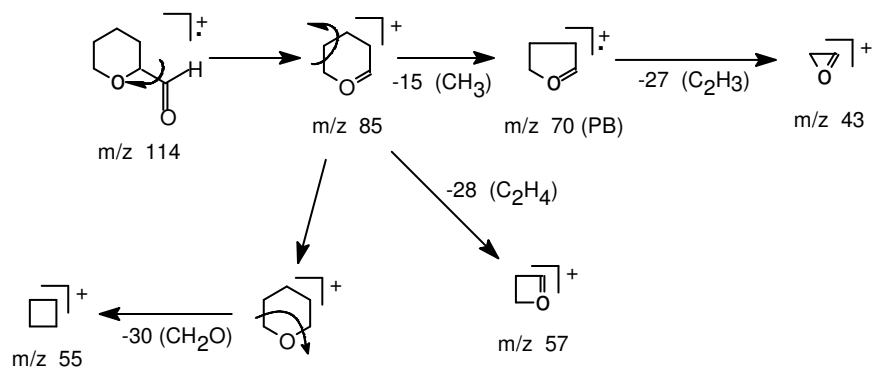
El espectro 1. Corresponde al (esquema 22) de 3-formiltetrahidropirano, ya que en este se observa una pérdida abundante de M^+-1 , lo cual implica que en las posiciones α y α' con relación al heteroátomo sólo debe haber hidrógenos. Los demás fragmentos se pueden observar a partir del siguiente patrón de fragmentación:



Esquema 22. Patrón de fragmentación de 3-formiltetrahidropirano.

En donde la vía favorecida debe ser la ruta **1** que involucra la pérdida de 1 unidad seguida por la eliminación de 30 unidades para dar la especie con m/z 83 que tiene la estructura de dieno y finalmente la pérdida posterior de 28 unidades da lugar al PB con m/z 55. En tanto que las rutas **2** y **3** siguen pérdidas de 31 (CH_2OH) y 29 (CHO) unidades para dar respectivamente fragmentos a m/z 83 y 85 que enseguida sufren las pérdidas correspondientes de un compuesto cíclico para dar la especie a m/z 55.

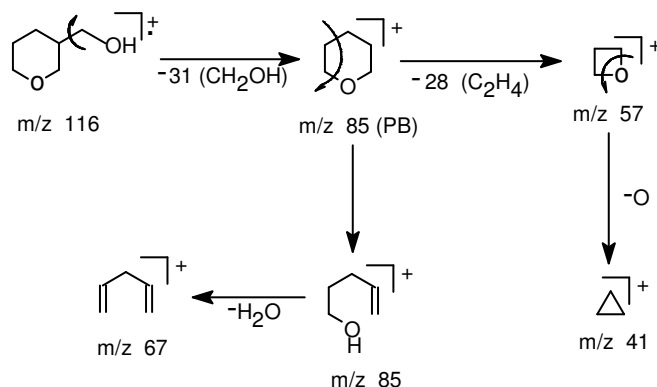
El espectro 2. Corresponde al (esquema 23) de 2-formiltetrahidropirano, ya que en este la pérdida de 1 unidad no es tan significativa, como en el caso anterior, debido a que existe menor cantidad de hidrógenos en posiciones α , α' con relación al heteroátomo, pero aún más importante es que el sustituyente de mayor peso ubicado en una de estas posiciones es el que se elimina con mayor facilidad dando lugar a un fragmento con m/z 85 el cual a su vez es más abundante en comparación con el correspondiente al del espectro anterior. El fragmento generado por la pérdida del grupo formilo m/z 85, debe perder 15 unidades para formar el PB a m/z 70 de acuerdo con el siguiente patrón de fragmentación:



Esquema 23. Patrón de fragmentación de 2-formiltetrahidropirano.

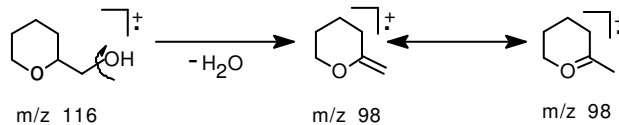
También se observa la fragmentación característica de estructuras cíclicas mediante las pérdidas de 28 y 30 unidades para dar las especies con m/z 57 y 55 respectivamente a partir del fragmento a m/z 85.

El espectro 3. Corresponde al (esquema 24) de 3-hidroximetiltetrahidropirano en el cual se observa el siguiente esquema de fragmentación:



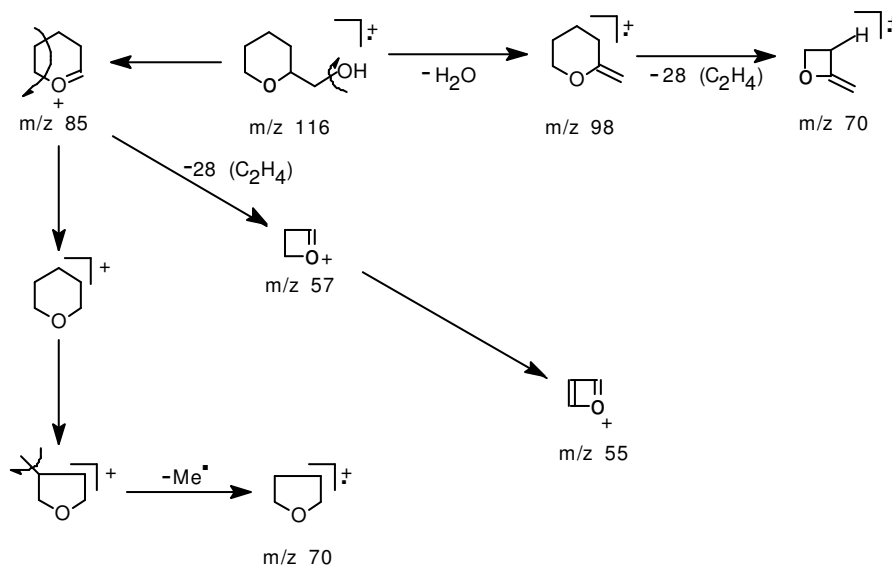
Esquema 24. Patrón de fragmentación de 3-hidroximetiltetrahidropirano.

En donde la pérdida inicial de 31 unidades conduce al fragmento m/z 85 el cual a su vez puede eliminar H_2O , para generar el fragmento con m/z 67 ó bien dar la fragmentación típica del hidrocarburo cíclico para formar la especie con m/z 57 y finalmente originar el fragmento con m/z 41. Es importante mencionar que en este compuesto la pérdida de H_2O no es inmediata (no hay fragmento a m/z 98, primero se elimina el grupo carbinol) como ocurre en el isómero 2-hidroximetiltetrahidropirano, ya que la liberación inmediata de H_2O debe conducir a una estructura que tiene un doble enlace adyacente al átomo de oxígeno el cual ayuda a estabilizar dicha especie como se muestra a continuación en el (esquema 25):



Esquema 25. Patrón de fragmentación liberación inmediata de H₂O.

El espectro 4. La presencia de este fragmento m/z 98 es el criterio de diferenciación de ambos isómeros. El modelo de fragmentación sugerido para el 2-hidroximetiltetrahidropirano se exhibe a continuación (esquema 26):

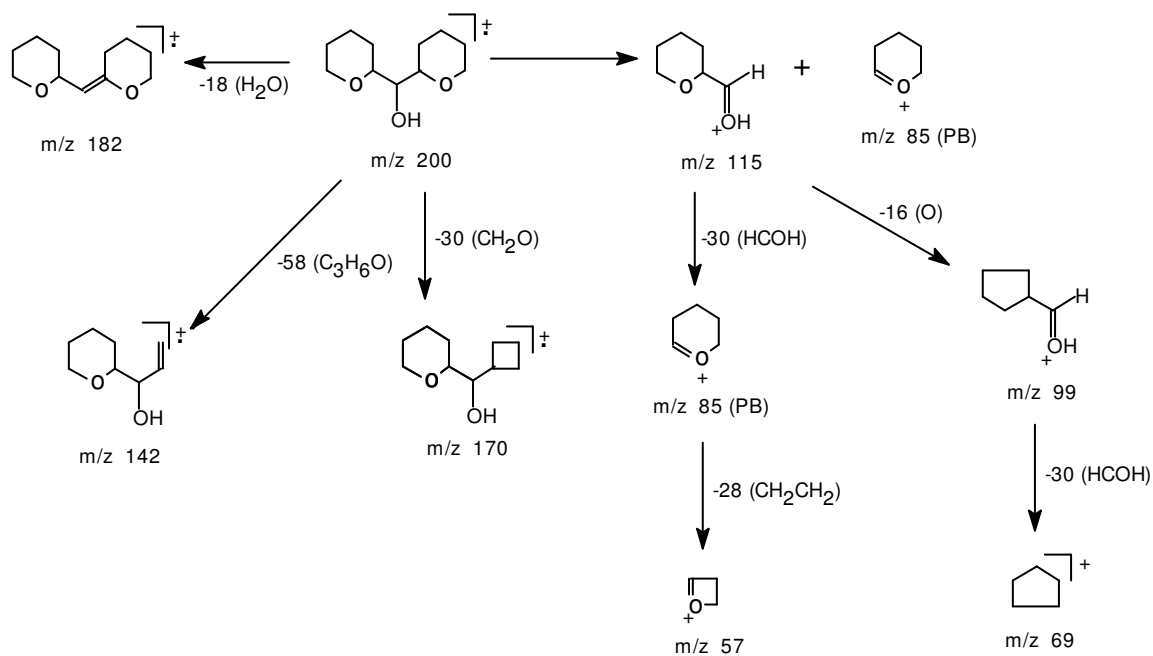


Esquema 26. Patrón de fragmentación de 2-hidroximetiltetrahidropirano.

En el que se detecta que las pérdidas de H₂O y grupo carbinol son igualmente significativas para dar los fragmentos a m/z 98 y 85 respectivamente, este último puede eliminar 15 unidades para conducir al fragmento m/z 70, o bien puede dar origen a los fragmentos m/z 57 y 55 a través de la fragmentación clásica de un hidrocarburo cíclico. Esta última característica también es padecida por el fragmento m/z 98 para llevar a la especie con m/z 70.

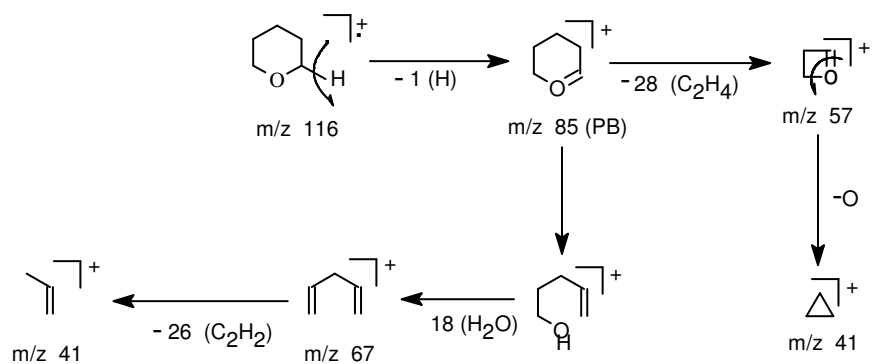
El espectro 5. En el producto de hidrocarbonilación-reducción bis-2-tetrahidro-piranyl-metanol (esquema 27), se propone como ruta importante de fragmentación aquella que elimina un grupo piranyl para dar el fragmento m/z 115 que a su vez pierde el grupo formil para originar la especie m/z 85 y finalmente la pérdida de 28 unidades para llegar al fragmento m/z 57. Otras pérdidas interesantes son la eliminación de oxígeno a partir del fragmento m/z 115 para dar la especie m/z 99 que elimina el formilo para conducir al fragmento con m/z 69. Además se determinaron

perdidas de H₂O, CH₂O y C₃H₆O para dar origen respectivamente a los fragmentos m/z 182, 170 y 142.



Esquema 27. Patrón de fragmentación de bis-2-tetrahidropiranyl-metanol.

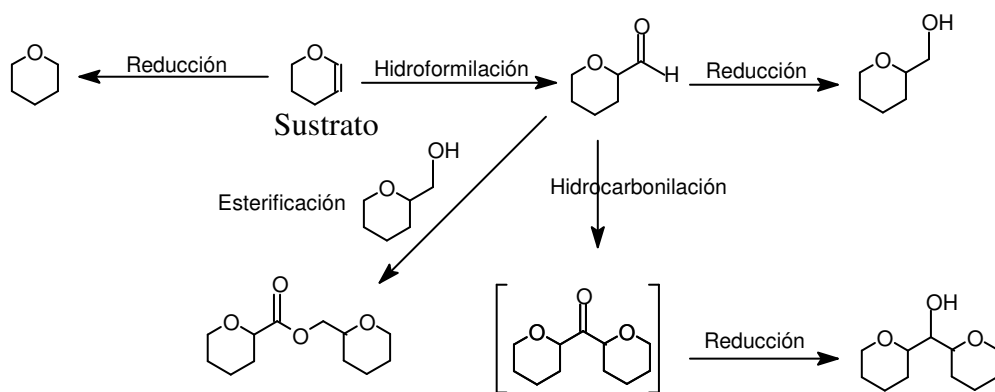
El espectro 6. Corresponde al (esquema 28) de tetrahidropirano que exhibe una abundante pérdida de hidrógeno α al oxígeno, seguida de pérdidas de H₂O y etileno para conducir a los fragmentos m/z 67 y 57 respectivamente.



Esquema 28. Patrón de fragmentación de tetrahidropirano.

Los fragmentos importantes observados en los espectros de todos estos compuestos fueron confirmados al compararse con los fragmentos de mayor abundancia que para los mismos compuestos reporta Cornu⁸¹.

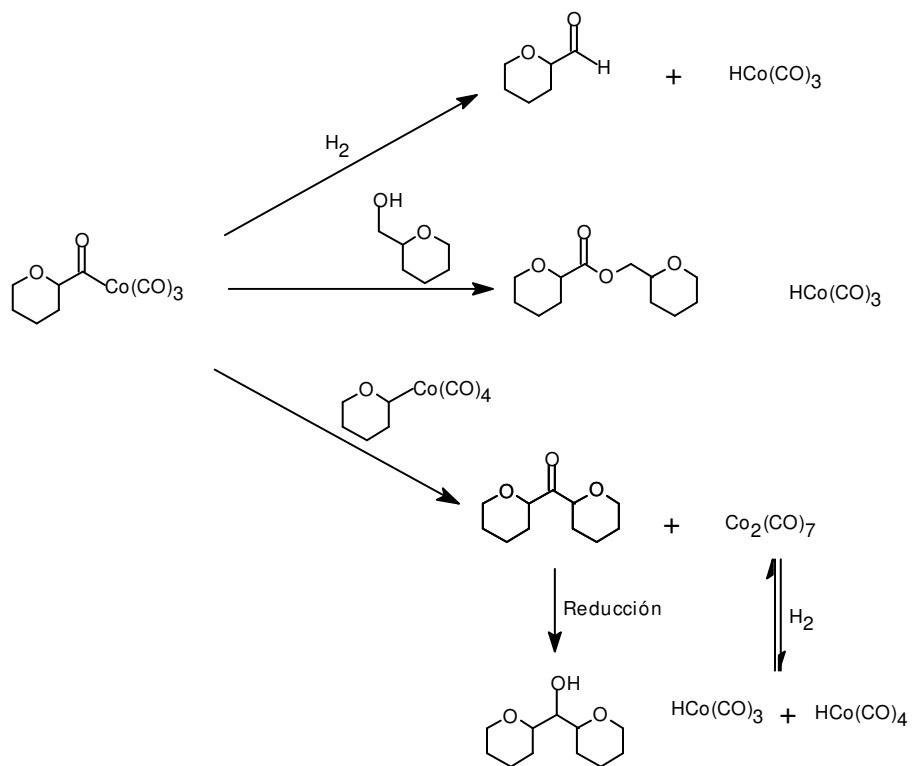
Adicionalmente fue detectado como subproducto en cantidades mínimas el éster encontrándose con un rendimiento máximo de 7 %. La presencia de todos los productos determinados hace pensar en la siguiente secuencia de reacciones laterales dentro del sistema de catálisis (esquema 29).



Esquema 29. Productos y reacciones relacionadas en su formación.

En donde el sustrato 3,4-dihidropirano puede sufrir tanto reacciones laterales como consecutivas o verticales. Dentro del primer grupo de reacciones se encuentran: La hidrofornilación, la reducción hacia el alcano y la hidrocbonilación-reducción, en tanto que en el segundo grupo, reacciones consecutivas se consideran la reducción del aldehído al alcohol así como la esterificación, formación del éster⁸².

Lo anterior implica que el intermediario acil-metal durante el proceso catalítico puede realizar interacciones con H₂, el alcohol generado *in situ* o bien con el alquil metal para conducir a los productos citados en el (esquema 30).

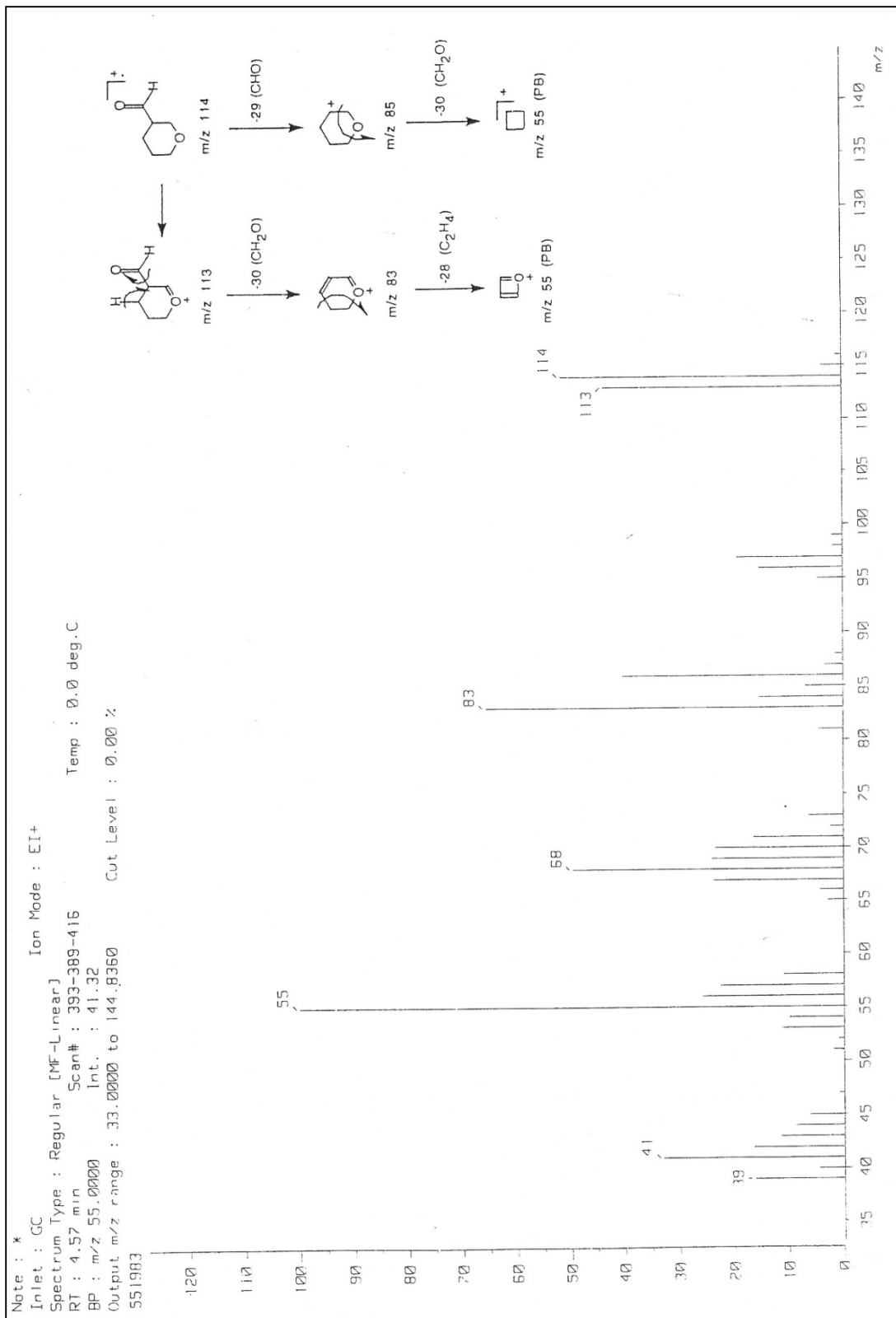


Esquema 30. Productos a partir de un intermediario común.

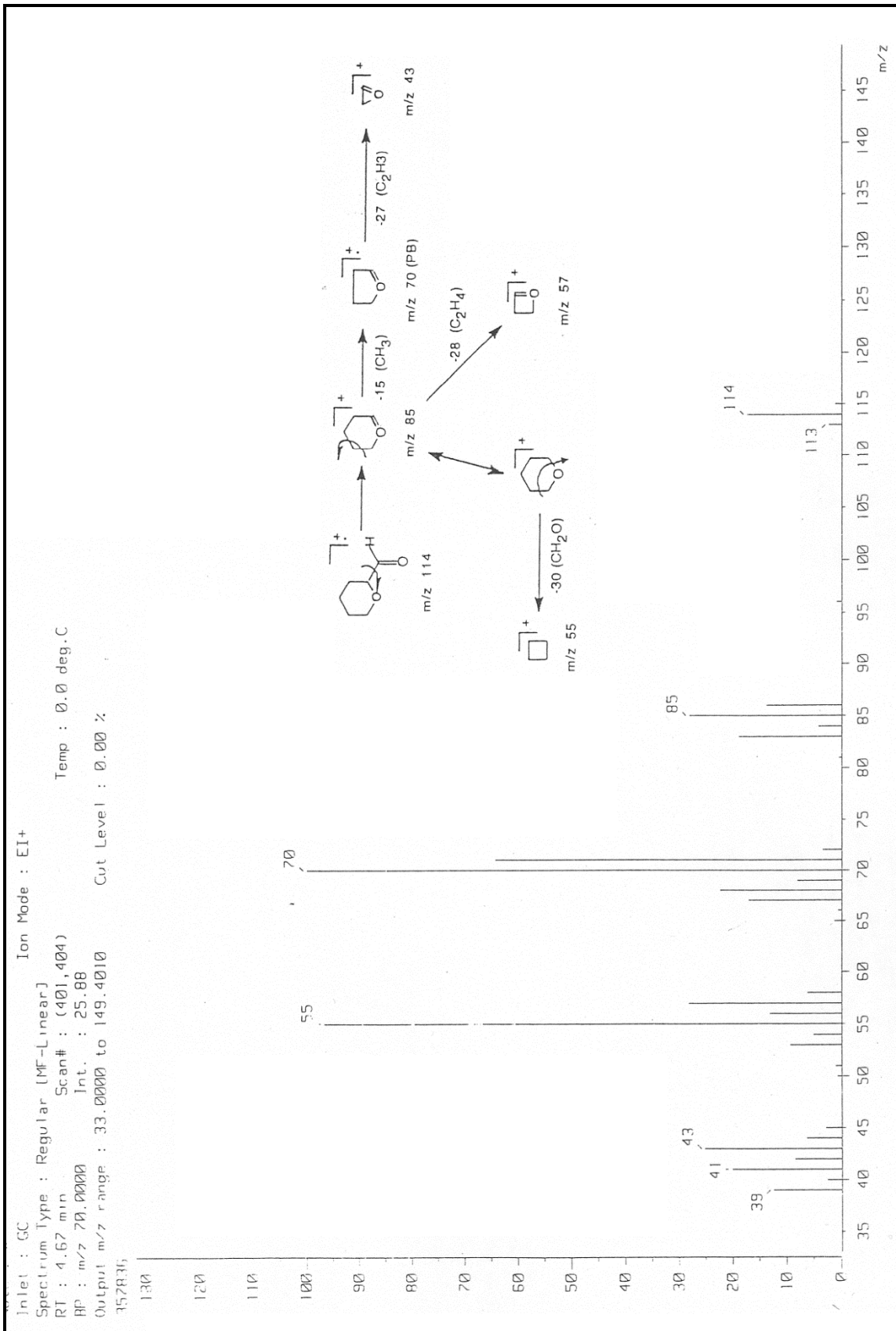
V. Conclusiones

- 1.- Se llevó a cabo la síntesis de los isómeros 2 y 3-formil-tetrahidropiranos a partir de la hidroformilación del 3,4-dihidropirano observando la formación selectiva del isómero en posición.
- 2.- Se determinaron en la reacción de catálisis otros productos, tales como: los alcoholes correspondientes, un éster y un producto de hidrocarbonilación junto con los aldehídos, estos últimos como productos principales.
- 3.- Se valoró la eficiencia catalítica del sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en la reacción de hidroformilación.
- 4.- Se determinó la influencia de los siguientes parámetros de reacción: Tiempo, temperatura, presión y concentraciones de sustrato y ligante, en el proceso de hidroformilación.
- 5.- Se observó que la formación del compuesto aldehídico se favorece a presiones altas con relación sustrato/catalizador 10.1/0.2 mmoles a tiempos de contacto prolongado.
- 6.- Adicionalmente se detectó que aumentos en la concentración del catalizador conducen al favorecimiento de la reducción del dihidropirano, mientras que incrementos en la concentración del sustrato dirigen hacia el producto de hidrocarbonilación.
- 7.- Se determinó que la actividad catalítica que presenta el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ es mayor a presiones altas debido a que produce una mayor conversión del sustrato hacia los productos.
- 8.- Se comparó la eficiencia del sistema de catálisis no modificado $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ con el sistema modificado $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ encontrándose que el primero es más activo y selectivo.

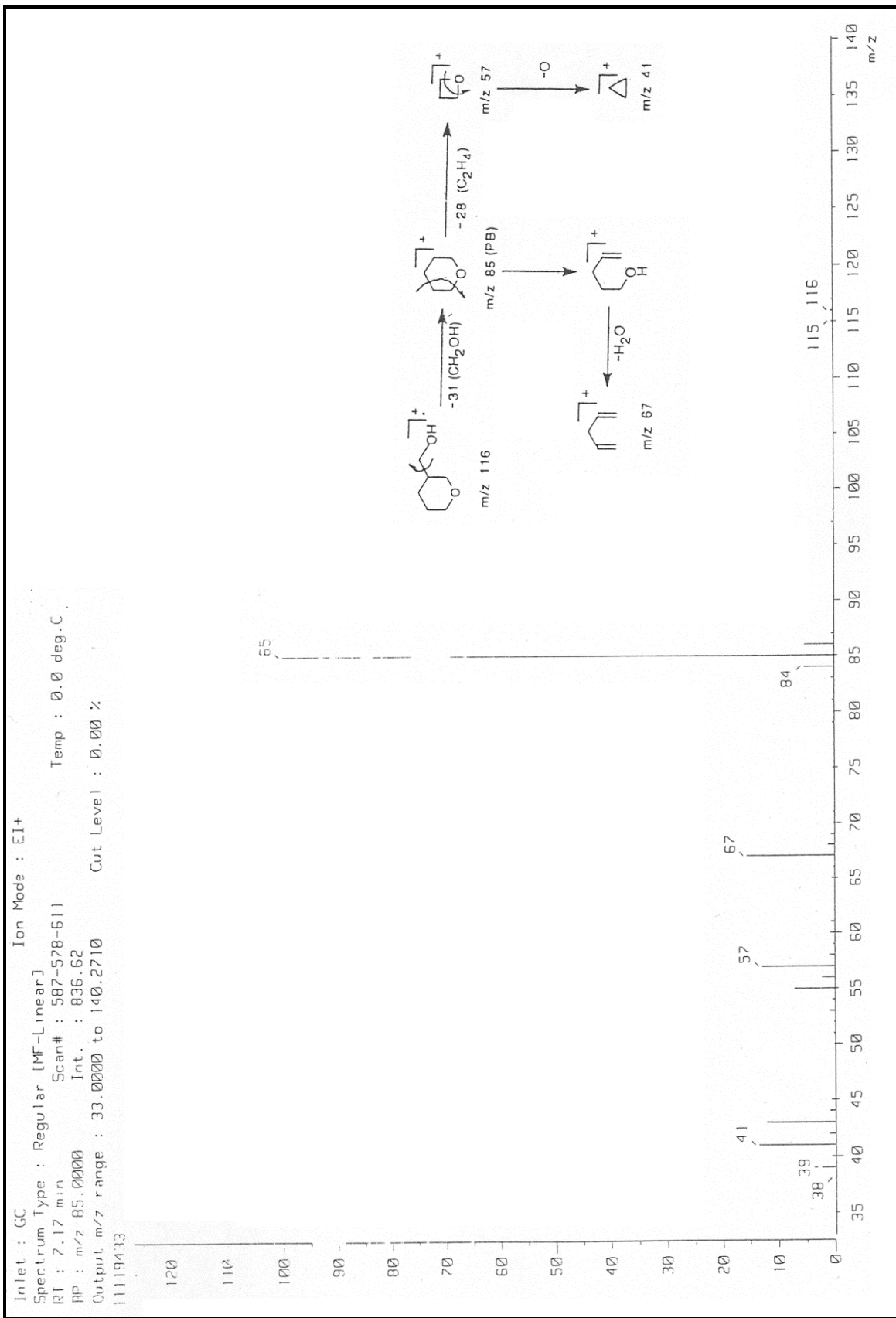
VI. Glosario de espectros



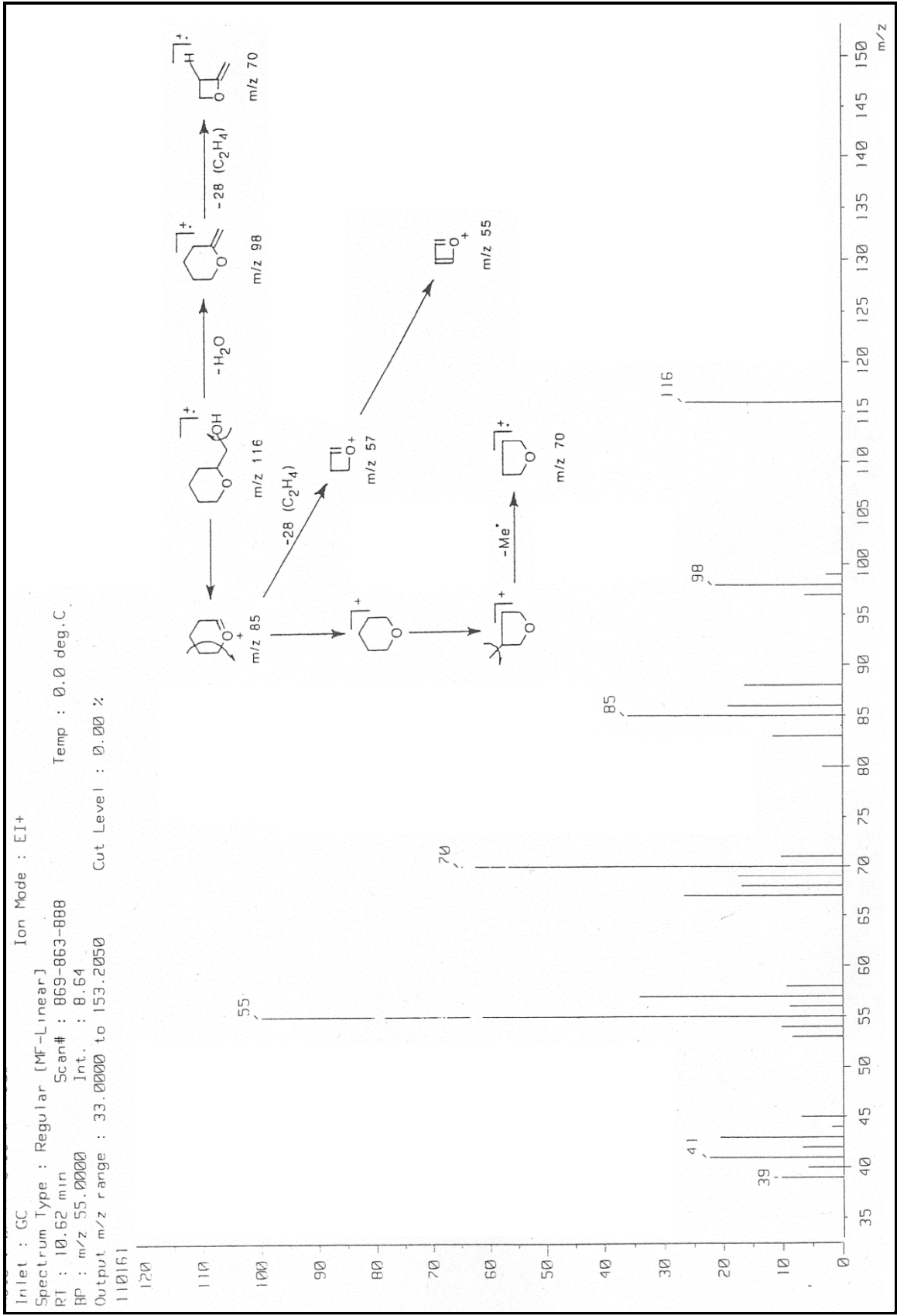
Espectro 1. Espectro de masas del 3-formiltetrahidropirano.



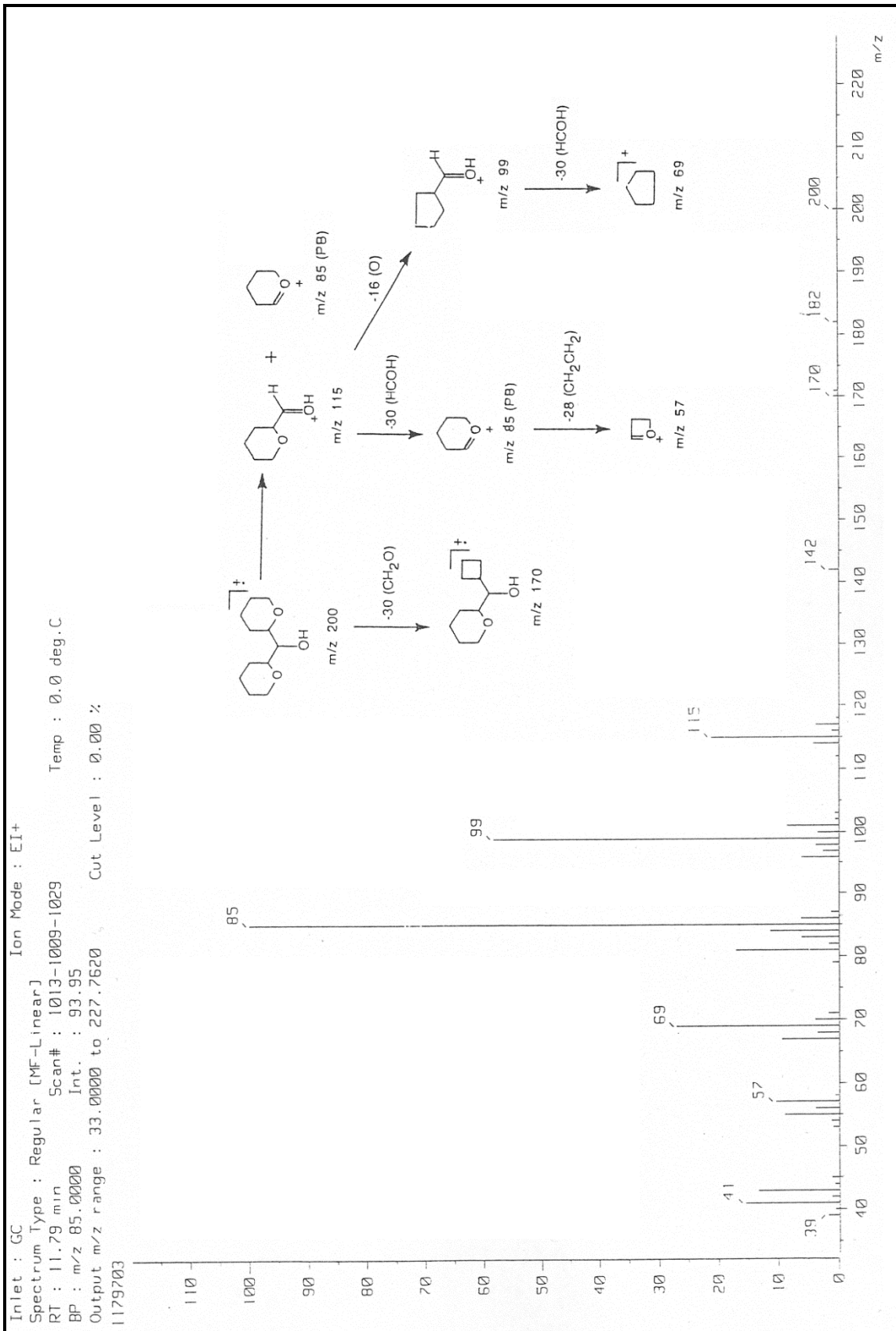
Espectro 2. Espectro de Masas del 2-formiltetrahidropirano.



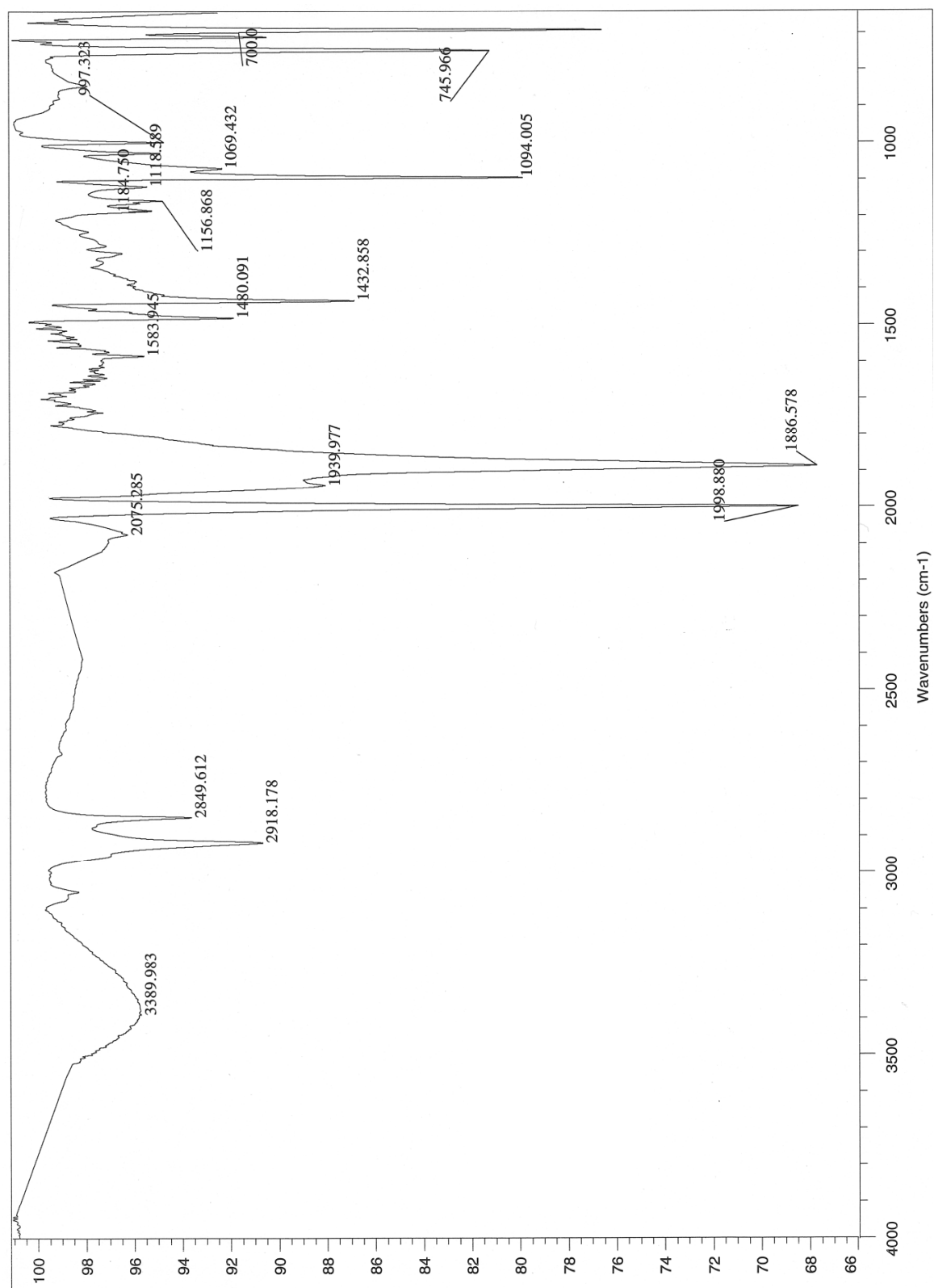
Espectro 3. Espectro de Masas del 3-hidroximetiltetrahidropirano.



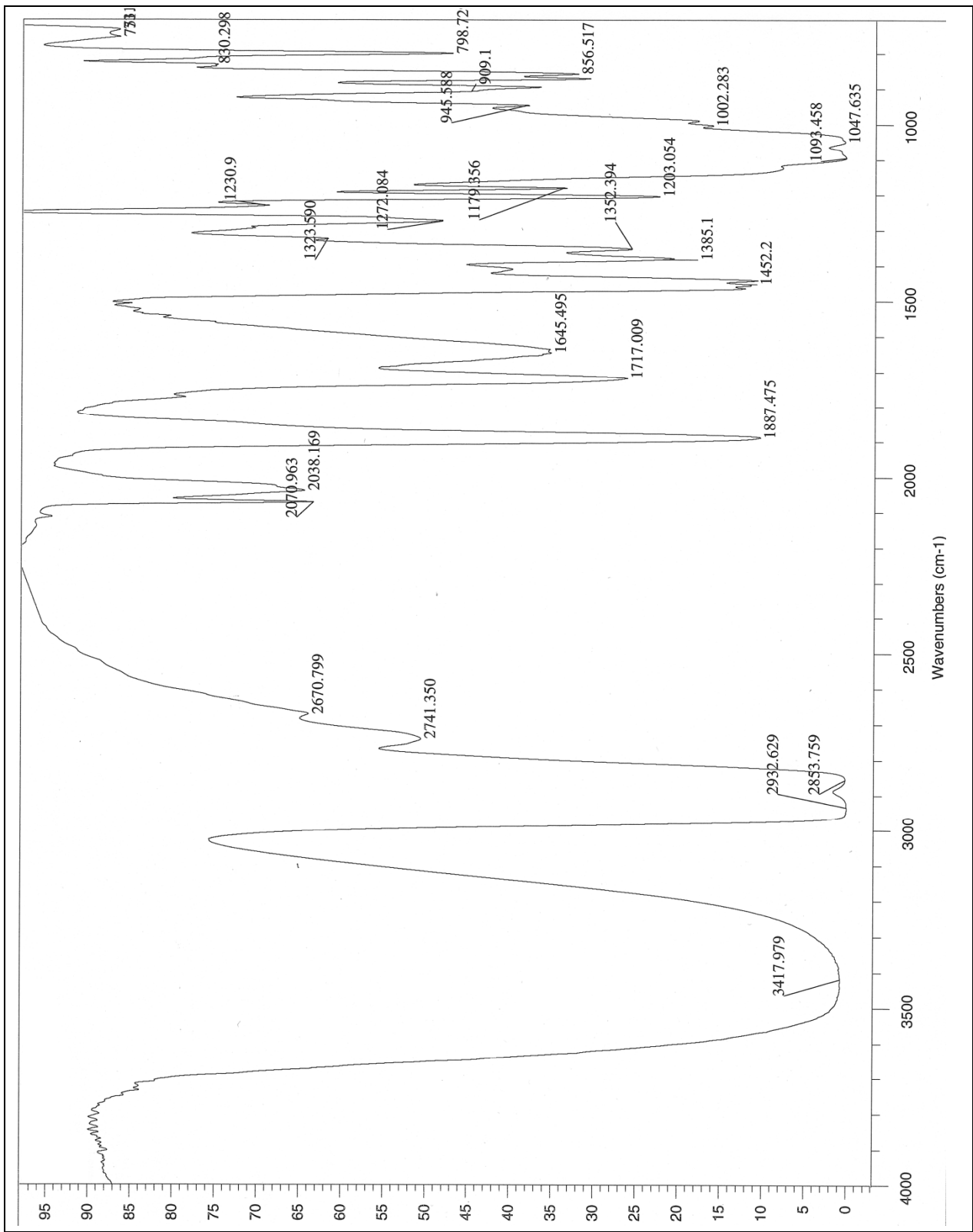
Espectro 4. Espectro de Masas del 2-hidroximetiltetrahidropirano.



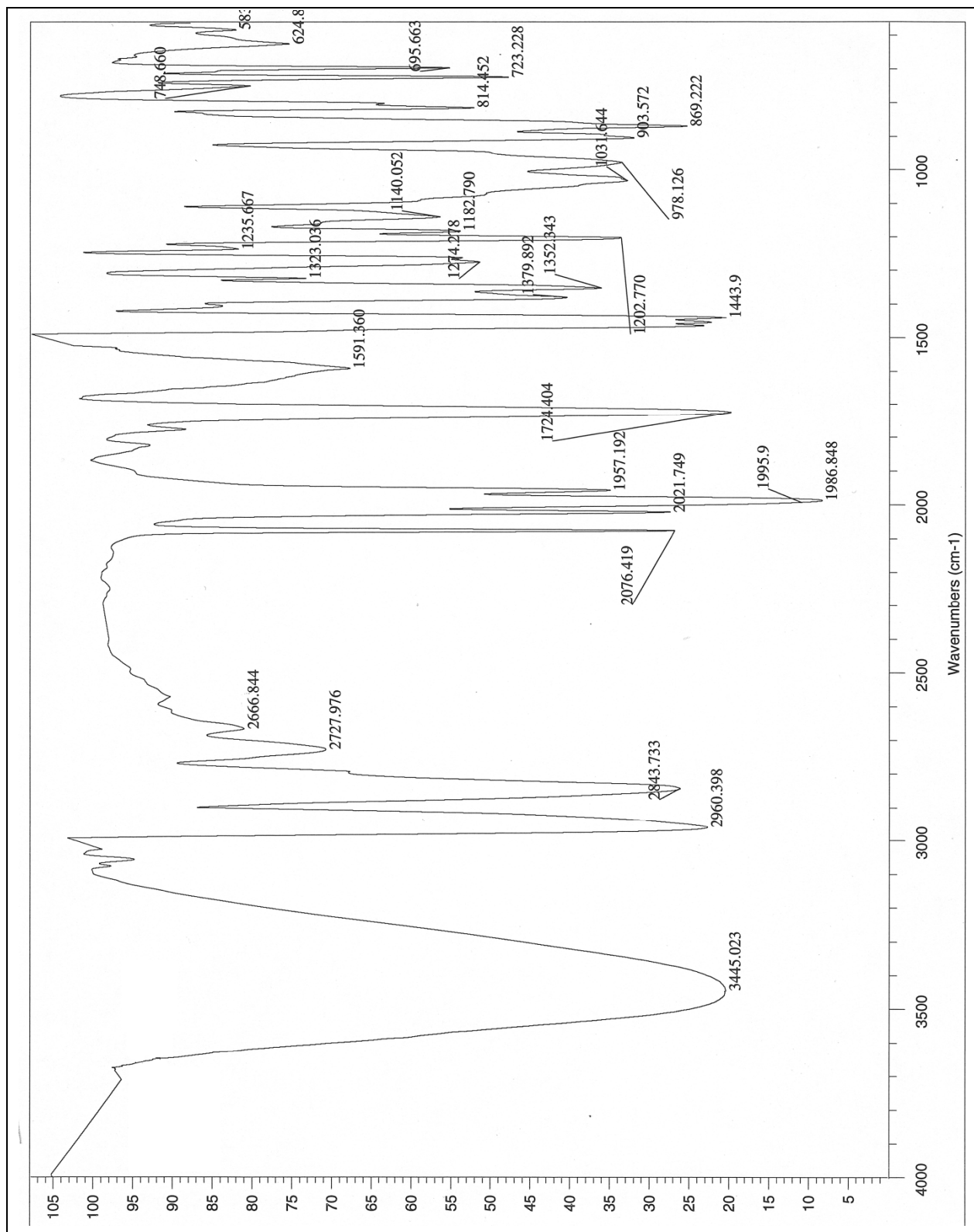
Espectro 5. Espectro de Masas del bis (2-tetrahidropiraniil) metanol.



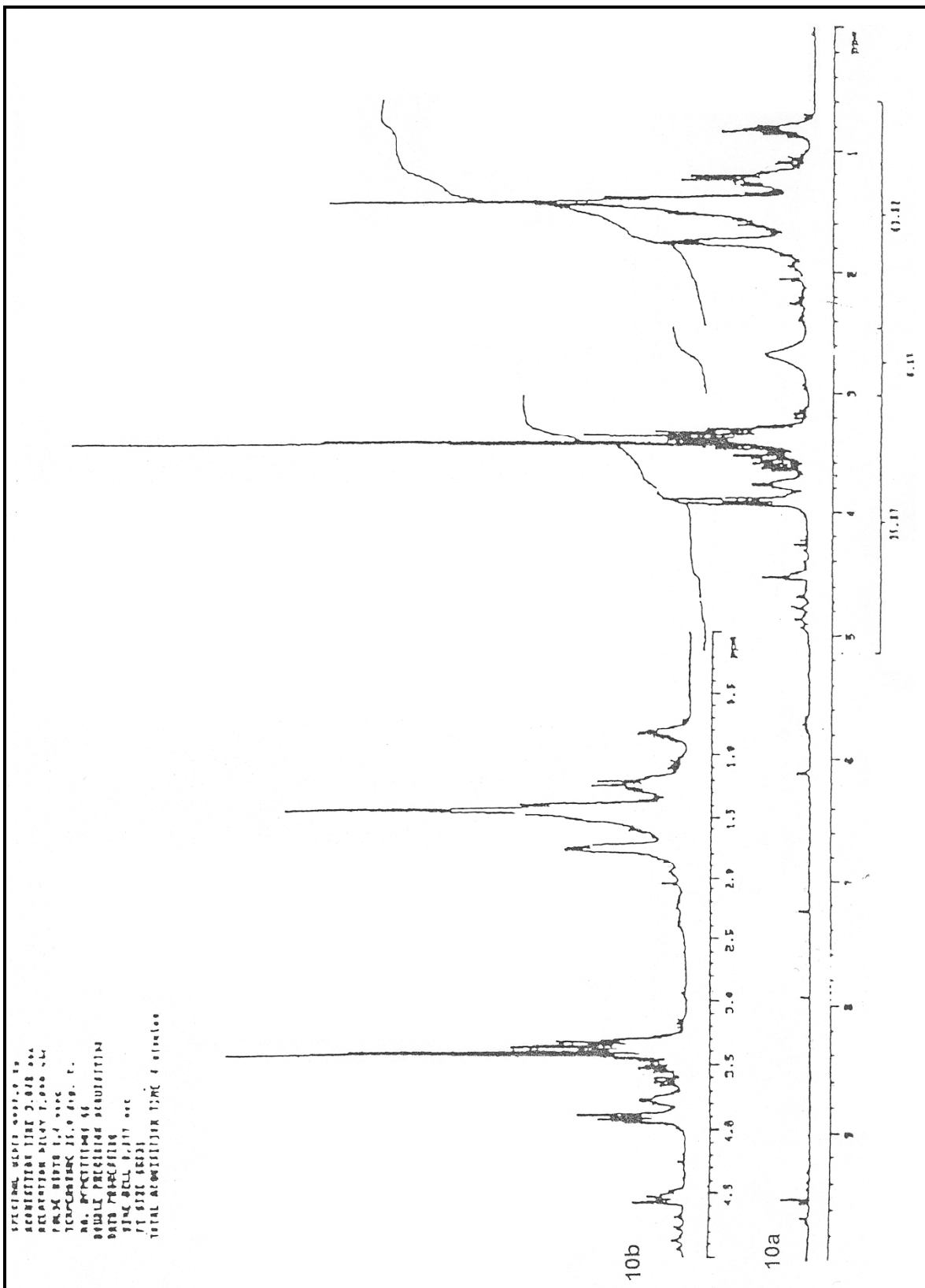
Espectro 7. Espectro de IR de la Hidroformilación de 3,4-dihidropirano con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (8 hrs.).



Espectro 8 Espectro de IR de una muestra recién preparada antes de iniciar el proceso de Hidroformilación de 3,4-dihidropirano con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.



Espectro 9. Espectro de IR de la Hidroformilación de 3,4-dihidropirano con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ (8Hrs).



Espectro 10a. RMN ^1H del destilado obtenido entre 185-190 $^\circ\text{C}$ a partir de una mezcla de reacción de la hidroformilación de 3,4-dihidropirano. **Espectro 10b.** RMN ^1H que indica el intercambio con D_2O .

VII. Referencias

1. Roelen, O. (to Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausenm.b.H.) German Patent DE 849548, 1938/1952; U.S. Patent 2327066, 1943; Chem. Abstr. **1944**, 38, 3631.
2. Adkins, H.; Krsek, G. J. Am. Chem. Soc. **1949**, 71, 3051.
3. Naqvi, S. Oxo Alcohols. Process Economics Program Report 21E; SRI Consulting: Menlo Park, CA, **2010**.
4. Pruchnik, F. P. Organometallic Chemistry of Transition Elements; Plenum Press: New York, **1990**; p 691.
5. Beller, M.; Cornils, B.; Frohning, C. D.; Kohlpaintner, C. W. J. Mol. Catal. A: Chem. **1995**, 104, 17.
6. Kirk, F. A.; Whitfield, G. H.; Miles, D. H.; Hugh, D. (to Imperial Chemical Industries PLC) WO Patent 2002072520, 2002; Chem. Abstr. **2002**, 137, 249494.
7. Süß-Fink, G.; Schmidt, G. F. J. Mol. Catal. **1987**, 42, 361.
8. Teleshev, A. T.; Kolesnichenko, N. V.; Markova, N. A.; Slivinskii, E. V.; Kurkin, V. I.; Demina, E. M.; Korneeva, G. A.; Loktev, C. M.; Nifant'ev, E. E. Neftekhimiya **1991**, 31, 11.
9. Takahashi, K.; Yamashita, M.; Tanaka, Y.; Nozaki, K. Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, 51, 4383.
10. Rosales, M.; Alvarado, B.; Arrieta, F.; De La Cruz, C.; Gonzalez, A.; Molina, K.; Soto, O.; Salazar, Y. Polyhedron **2008**, 27, 530.
11. Evans, D.; Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Wilkinson, G. Nature **1965**, 208, 1203.
12. Li, C.; Garland, M. J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 13327.
13. Li, C.; Cheng, S.; Tjahjono, M.; Schreyer, M.; Garland, M. J. Am. Chem. Soc. **2010**, 132, 4589.
14. Li, C.; Gao, F.; Cheng, S.; Tjahjono, M.; van Meurs, M.; Tay, B.Y.; Jacob, C.; Guo, L.; Garland, M. Organometallics **2011**, 30, 4292.
15. Palágyi, J.; Markó, L. J. Organomet. Chem. **1982**, 236, 343.
16. Fukuoka, A.; Kimura, T.; Rao, L.-F.; Ichikawa, M. Catal. Today **1989**, 6, 55.
17. Drent, E.; Budzelaar, P. H. M. J. Organomet. Chem. **2000**, 593, 211.
18. Ishii, Y.; Miyashita, K.; Kamita, K.; Hidai, M. J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 6448.
19. Forniés, J.; Masdeu-Bultó, A. M.; Claver, C.; Tejel, C.; Ciriano, M. A.; Cardin, C. J. Organometallics **2002**, 21, 2609.
20. Tang, C.; Zeng, Y.; Cao, P.; Yang, X.; Wang, G. Catal. Lett. **2009**, 129, 189.

21. van Leeuwen, P. W. N. M.; Roobeek, C. F.; Wife, R. L.; Frijns, J. H. G. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 31.
22. Hsu, C. Y.; Orchin, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3553.
23. Consiglio, G.; Nefkens, S. C. A.; Borer, A. *Organometallics* **1991**, 10, 2046.
24. Richter, W.; Schwirten, K.; Stops, P. (to BASF Aktiengesellschaft) EP Patent 0114611, 1984; *Chem. Abstr.* **1984**, 101, 194139.
25. Mizoroki, T; Kioka, M; Suzuki, M.; Sakatani, S.; Okumura, A.; Maruya, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 577.
26. Vargas, R.; Rivas, A. B.; Suarez, J. D.; Chaparros, I.; Ortega, M. C.; Pardey, A. J.; Longo, C.; Perez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *Catal. Lett.* **2009**, 130, 470.
27. Moser, W. R.; Papile, C. J.; Brannon, D. A.; Duwell, R. A.; Weininger, S. J. *J. Mol. Catal.* **1987**, 41, 271.
28. MacDougall, J. K.; Simpson, M. C.; Green, M. J.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1161.
29. Slauch, L. H.; Mullineaux, R. D. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 469.
30. Peng, Q.; He, D. *Catal. Lett.* **2007**, 115, 19.
31. He, D.; Liu, J.; Liu, Y.; Wang, T.; Pang, D.; Chen, Y.; Liang, Y.; Zhu, Q. *Chem. Lett.* **2001**, 73, 221.
32. Stoll, K.; Wolf, R. (to Sandoz-Patent-GmbH) German Patent DE 4001397, 1990; *Chem. Abstr.* **1991**, 114, 25297.
33. Van Leeuwen, P. W. N. M.; Roobeek, C. (to Shell International Research Maatschappij B. V.) EP Patent 0054986, 1981; *Chem. Abstr.* **1982**, 97, 144366.
34. Tradenames for 1c are, e.g., Alkanox 240, SONGNOX 1680, Doverphos S-480, Irgafos 168, or Ultranox 668, **2010**, 154, 65005.
35. Rosales, M.; Chacon, G.; Gonzalez, A.; Pacheco, I.; Baricelli, P. J.; Melean, L. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 287, 110.
36. Thaler, E. G.; Folting, K.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2664.
37. Cai, C.; Yu, S.; Liu, G.; Zhang, X.; Zhang, X. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 2665.
38. Kuntz, E. G. *CHEMTECH* **1987**, 17, 570.
39. Herrmann, W. A.; Kohlpaintner; Bahrmann, H.; Konkol, W. *J. Mol. Catal.* **1992**, 73, 191.
40. Bahmann, H.; Bergrath, K.; Kleiner, H.-J.; Lappe, P.; Naumann, C.; Peters, D.; Regnat, D. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 97.
41. Moasser, B.; Gladfelter, W. L.; Roe, D. C. *Organometallics* **1995**, 14, 3832.

42. Lenarda, M.; Botteghi, C.; Ganzerla, R.; Moretti, G. *J. Mol. Catal.* **1987**, 40, 129.
43. Moasser, B.; Gladfelter, W. L.; Roe, D. C. *Organometallics* **1995**, 14, 3832.
44. Behr, A.; Obst, D.; Schulte, C. *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76, 904.
45. Hanaoka, T.; Arakawa, H.; Matsuzaki, T.; Sugi, Y.; Kanno, K.; Abe, Y. *Catal. Today* **2000**, 58, 271.
46. Zapirtan, V. I.; Mojet, B. L.; van Ommen, J. G.; Spitzer, J.; Lefferts, L. *Catal. Lett.* **2005**, 101, 43
47. For other investigations with Rh-phosphine catalysts, see: Cui, K.; Wang, A.; Li, R.; Zhou, L.; Dong, J.; Lin, R.; Sun, G.; Song, X. (to Zibo Nalcohol Chemical Co., Ltd.) Chinese Patent CN 102030622, 2011; Chem. Abstr. **2011**, 154, 488704.
48. Merger, F.; Foerster, H.-J. (to BASF Aktiengesellschaft) EP Patent 0058927, **1982**; Chem. Abstr. **1983**, 98, 71487.
49. Deshpande, R. M.; Diwakar, M. M.; Mahajan, A. N.; Chaudhari, R. V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 211, 49
50. Bohnen, H.-W.; Cornils, B. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 47, 1.
51. Wiebus, E.; Cornils, B. From Catalysis by Metal Complexes; Catalyst Separation, Recovery and Recycling; **2006**; Vol. 30, pp 105.
52. *Hydrocarbon Processing*; **1980**; Section 2, pp 93.
53. Wiese, K.-D.; Protzmann, G.; Koch, J.; Büschken, W. (to Oxeno Olefinchemie GmbH) German Patent DE 19957522, 2001; Chem. Abstr. **2001**, 135, 5378.
54. Sigl, M.; Poplow, F.; Papp, R.; Mackewitz, T.; Wiebelhaus, D.; Paciello, R.; Heidemann, T.; Heimann, F.; Bitterlich, S.; Volland, M.; Crone, S.; Übler, C. (to BASF SE) WO Patent 2008065171, 2008; Chem. Abstr. **2008**, 149, 12001.
55. Forster, D.; Sluka, J. P.; Vavere, A. *CHEMTECH* **1986**, 16.
56. Fischer, H.; Schnuchel, G. (to Erdölchemie GmbH) German Patent DE 2163396, 1973; Chem. Abstr. **1973**, 79, 106002.
57. Pittman, C. U., Jr.; Wilemon, G. J. *Am. Chem. Soc.* **1981**, 46, 1901.
58. Suárez, T.; Fontal, B.; León, G.; Reyes, M.; Bellandi, F.; Contreras, R.; Cancines, P. *Trans. Met. Chem.* **2006**, 7, 974.
59. Cai, C.; Yu, S.; Liu, G.; Zhang, X.; Zhang, X. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 2665.
60. Van Leeuwen, P. W. N. M.; Clément, N. D.; Tschan, M. J.L. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1499.
61. Weber, J.; Springer, H. (to Ruhrchemie Aktiengesellschaft) U.S. Patent 4263460, 1981; Chem. Abstr. **1980**, 93, 185766.

62. Illoy, S.; Genin, E.; Hapiot, F.; Landy, D.; Fourmentin, S.; Genêt, J.-P.; Michelet, V.; Monflier, E. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1547.
63. Surburg, H.; Panten, J. *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses*; John Wiley & Sons: Weinheim, Germany, **2006**; p 14.
64. Ono, H.; Kasuga, T.; Kiyono, S.; Fujita, Y. (to Mitsui Toatsu Chemicals) EP Patent 0260944, 1987; *Chem. Abstr.* **1988**, 109, 54322.
65. Hiroshi, O.; Takaharu, K. (to Mitsui Toatsu Chemicals) Japanese Patent JP 62273935, 1987; *Chem. Abstr.* **1988**, 108, 186169.
66. Lazzaroni, R.; Bertozzi, S.; Poci, P.; Troiani, F.; Salvadori, P. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 295, 371.
67. Kummer, R.; Schneider, W.; Weiss, F.-J. (to BASF AG) German Patent DE 2741511, 1979; *Chem. Abstr.* **1979**, 91, 19911.
68. Kummer, R. *Chem. Abstr.* **1976**, 84, 30410.
69. Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Beller, M.; Jiao, H. *Organometallics* **2005**, 24, 3634.
70. Doyama, K.; Takashi, J.; Takahashi, S. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4497.
71. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Kissinger T. Peter and Heinemann R. William, 2a ed. Marcel-Decker New York **1996**.
72. Falbe J.: *New Synthesis with Carbon Monoxide*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, N. Y., V. 11, **1980**.
73. Piacenti F., Bianchi M., Frediani P., Menchi G., Matteoli U., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 417, 77.
74. Kovacs I., Ungvary F., Marko L., *Organometallics*, **1986**, 5, 209.
75. Fontaine M., Noels F., Demonceau A., Hubert A.J., *Tet Letters*, **1990**, 31, 3117
76. Hegedeus L.S., Williams R.F., Mcguire M.A., Hayashi T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4933.
77. Salvini A., Frediani P., Maggini S., Piacenti F., *J. Mol. Catal. (A)*, **2001**, **2001**, 127.
78. Beller M., Cornils B., Frohning C. D. and Kohlpaintner C. W. : *J. Mol. Catal.* **1995**, 104, 17.

79. Cornu A. and Massot R.: *Compilation of Mass Spectral Data*. Heyden & Son. LTD. N. Y.
2^a ed. **1975**.
80. Goetz R.W., Orchin M., *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 3698.